

Mikrotechnische Entwicklung eines biochemischen Analysegerätes zur Blutalkoholbestimmung

Von der Gemeinsamen Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Christian Robohm
aus Braunschweig

Eingereicht am:	23. November 1998
Mündliche Prüfung am:	1. Februar 1999
Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Büttgenbach Prof. Dr. H. Dimigen

1999

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Büttgenbach für seine jahrelange wohlwollende Unterstützung. Er hat nicht nur das Thema dieser Arbeit gestellt und seinen Werdegang betreut, sondern hat mich darüber hinaus in einer Reihe weiterer Forschungsprojekte mitarbeiten und von seinen Erfahrungen profitieren lassen.

Ebenfalls spreche ich Herrn Prof. Dr. H. Dimigen für seine harmonische Zusammenarbeit als Mitberichterstatler, sowie der Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Braunschweig, meinen Dank aus.

Mein aufrichtiger Dank gilt insbesondere Frau B. Kreipe und Frau B. Matheis, die durch ihre technologischen Arbeiten im Reinraum in großem Maße zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Des Weiteren danke ich Herrn Dipl.-Ing. A. Schier für zahlreiche Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. M. Schmidt für Anregungen im Bereich der Sputtertechnik und Herrn Dipl.-Wirtsch.-Ing. L. Steffensen für Gespräche im Bereich der Computer-Simulation, sowie allen Mitarbeitern des Institutes für Mikrotechnik für ihre Unterstützung.

Herrn Dipl.-Wirtsch.-Ing. S. Samson und Herrn Dipl.-Ing. M. Ziebell möchte ich für die außergewöhnliche gute Zusammenarbeit im Bereich der Meßtechnik danken, des Weiteren bin ich Herrn Dipl.-Ing. W. Trost für die elektronische Entwicklung und Herrn Dipl.-Ing. O. Hörger für die durchgeführten Arbeiten im Bereich der Computer-Simulation, sehr verbunden.

Frau Dr. habil. U. Bilitewski möchte ich für hervorragende Zusammenarbeit im Bereich der Biochemie danken.

Den beteiligten Mitarbeitern der Firmen:

- Meta, *Meßtechnische Systeme GmbH* (Altenberge),
- Möller, *Feinmechanik GmbH & Co* (Fulda),
- Siebert, *Electronic GmbH* (Cadolzburg),
- Trace, *Analysensysteme GmbH* (Braunschweig)

danke ich für die Zusammenarbeit im Projekt „Alcopen“.

Weiterhin möchte ich dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung im Projekt „Alcopen“ meinen Dank aussprechen.

Bezeichnungen und Symbole

1. Einleitung	1
2. Technologische Grundlagen	5
2.1 Fotolithographie	6
2.1.1 Maskenherstellung	7
2.1.2 Fotolacke	7
2.1.3 Technologie zur Fotolithographie	8
2.1.3.1 Substratvorbehandlung	8
2.1.3.2 Belackung	10
2.1.3.3 Belichtung und Entwicklung	10
2.2 Thermische Oxidation von Silizium	12
2.2.1 Prozeßbeschreibung	13
2.3 CVD-Prozesse	14
2.3.1 Plasmaunterstützte CVD-Verfahren	14
2.3.2 Thermische CVD-Prozesse	15
2.3.2.1 APCVD-Prozesse	15
2.3.2.2 LPCVD-Prozesse	16
2.4 Metallisierungstechnik	17
2.5 Dotierung durch Diffusion	18
2.6 Trockenätztechnik	24
2.7 Naßchemische Ätztechnik	28
2.7.1 Isotrope Ätzverfahren	28
2.7.2 Anisotropes Ätzen von Silizium	31
2.7.2.1 Kristallographie	31
2.7.2.2 Gitterebenen im Silizium	32
2.7.2.3 Mechanismus des Siliziumätzens	33
2.7.2.4 Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung im Silizium ..	34
2.7.3 Entwicklung von Designregeln für Kompensationsstrukturen	40
2.7.3.1 Quadratische Kompensationsstrukturen	41
2.7.3.2 Kompensationsstrukturen mit [011] orientierten Balken	44
2.7.3.3 Balkenförmige Kompensationsstruktur	47
2.7.3.4 Dreieckige Kompensationsstrukturen	48
2.7.3.5 Abgeknickte Kompensationsstrukturen	49
2.7.3.6 Kammförmige Kompensationsstrukturen	51
2.7.3.7 Bewertung der Kompensationsstrukturen	52
2.7.4 Strukturieren von einkristallinem Quarz	54
2.7.4.1 Quarz als mikromechanischer Werkstoff	54
2.7.4.2 Aufbau der Ätzapparatur	55
2.7.4.3 Bearbeitungsschritte zur Quarzstrukturierung	56

2.8 Aufbau und Verbindungstechniken	57
2.8.1 Anodisches Bonden	58
2.8.2 Silizium-Silizium-Verbindungen	59
2.8.3 Drahtbonden	60
3. Aufbau geeigneter Antriebsmechanismen	63
3.1 Vorstellung unterschiedlicher Aktorprinzipien	63
3.1.1 Piezoelektrische Aktoren	63
3.1.2 Magnetostriktive Aktoren	64
3.1.3 Aktoren auf Basis von Formgedächtnis-Legierungen	65
3.1.4 Elektrochemische Aktoren	66
3.1.5 Thermische Antriebe	67
3.1.6 Elektrostatischer Aktor	68
3.2 Mikrotechnische Realisierung	68
3.2.1 Berechnung der Federkonstanten einer quadratischen Membran	69
3.2.2 Herstellung von Mikroheizern und Temperatursensoren	70
3.2.3 Entwicklung eines thermopneumatischen Aktors	72
3.2.3.1 Technologische Realisierung	72
3.2.3.2 Abschätzung des Aktorstellweges	73
3.2.3.3 Meßtechnische Charakterisierung	75
3.2.4 Der Bimetallaktor	76
3.2.4.1 Abschätzung der Aktorauslenkung mittels FEM	80
3.2.4.2 Meßtechnische Charakterisierung und Beurteilung	83
3.2.5 Entwurf eines elektrostatischen Aktors	86
3.2.5.1 Technologischer Ablauf der Aktorherstellung	87
3.2.5.2 Eigenschaften der benötigten Isolationsschicht	88
3.2.5.3 Meßtechnische Charakterisierung der Aktoren	90
3.3 Bewertung der realisierten Mikroaktoren	92
4. Entwicklung mikrofluidischer Komponenten	95
4.1 Einsatz von Fließkanälen in der Mikrofluidik	95
4.1.1 Eigenschaften von Fluiden	95
4.1.2 Geometrie der Fließkanäle	96
4.1.3 Druckverluste in Fließkanälen	100
4.2 Rückschlagventile	101
4.2.1 Passives Zungenventil	101
4.2.2 Passives Membranventil	103
4.2.2.1 Mikrotechnische Realisierung des Ventils	104

4.3 Mikropumpen	107
4.3.1 Membranpumpen mit Rückschlagventilen	108
4.3.1.1 Mikrotechnische Realisierung der Membranpumpe	109
4.3.1.2 Aktorprinzipien zum Antrieb der Mikropumpe	112
4.3.2 Membranpumpen mit Düse-Diffusor Elementen	114
4.3.2.1 Charakterisierung von Düse-Diffusor Elementen	114
4.3.2.2 Meßtechnische Bewertung	116
4.3.2.3 Realisierung der Mikropumpe	117
4.3.2.4 Überschlägige Berechnung der Pumpleistung	118
4.4 Herstellung aktiver Mikroventile	119
4.4.1 Thermopneumatisch betriebenes Ventil	120
4.4.2 Bimetallventil mit der Betriebsart „normally open“	122
4.4.3 Mikroventil mit der Betriebsart „normally closed“	125
4.5 Sensoren	128
4.5.1 Elektrokalischer Durchflußsensor	128
4.5.1.1 Funktionsprinzip des Durchflußsensors	128
4.5.1.2 Mikrotechnische Realisierung	130
4.5.2 Mikromechanische Quarzresonatoren	132
4.5.2.1 Einfluß der Resonanzfrequenzerhöhung	133
4.5.2.2 Herstellung eines Quarzresonator-Arrays	137
4.5.2.3 Elektrische Eigenschaften der hergestellten Resonatoren	138
4.5.3 Biosensoren zur Alkoholdetektion	140
4.5.3.1 Enzymatische Methoden	140
4.5.3.2 Immobilisierung	141
4.5.3.3 Mikromechanischer Aufbau des Alkoholsensors	142
4.5.3.4 Mikrotechnische Sensorfertigung	142
4.5.3.5 Amperometrie als elektroanalytische Meßmethode	143
4.5.3.6 Schaltungsaufbau des Potentiostaten	144
4.5.3.7 Alkoholmessung	144
5. Konzept für ein Blutalkoholmeßsystem	147
5.1 Nachweisverfahren von Alkohol	148
5.1.1 Das Screening-Verfahren (Alcotest)	149
5.1.2 Verfahren zur Bestimmung des Blutalkoholgehalts	150
5.1.3 Alkoholbestimmung in der Atemluft	151
5.2 Verhalten von Alkohol im Organismus	152
5.2.1 Abnahme der Alkoholkonzentration im Körper	152
5.2.2 Berechnung der Blutalkoholkonzentration	153
5.3 Toxikologische Grundlagen	154
5.3.1 Aufbau der menschlichen Haut	154
5.3.2 Stofftransport durch die Haut	155

5.4 Konstruktion des Alkoholmeßsystems	156
5.4.1 Grundlage von Durchflußanalysesystemen	157
5.4.1.1 CFA (continuous flow-Analyse)	157
5.4.1.2 FIA (Fließinjektionsanalyse)	157
5.4.2 Aufbau des Mikrofluidsystems	158
6. Mikrotechnische Realisierung des Alkoholschnelltesters	163
6.1 Aufbau des Detektors	164
6.2 Wirkungsweise des Bioreaktors	166
6.2.1 Bestimmung von Enzymsubstraten	166
6.2.2 Herstellung des Bioreaktors	167
6.3 Alkoholmessung auf der Haut	169
6.4 Bewertung der Meßergebnisse	171
6.5 Monolithisch hergestellter Alkoholschnelltester	172
7. Zusammenfassung	175
Literaturverzeichnis	

Bezeichnungen und Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
α	Winkel	
α_i	thermische Ausdehnungskoeffizient	1/K
a	Strukturlänge	m
A	Fläche	m ²
A	Anisotropie der Ätzrate	
a_1, a_2, a_3	Bravaisches Achsensystem für das hexagonale und trigonale Kristallsystem	
ADH	Alkoholdehydrogenase	
Ag	Silber	
Al	Aluminium	
AOD	Alkoholoxidase	
Ar	Argon (6.0)	
Au	Gold	
β	Temperaturausdehnungskoeffizient	1/K
b	Strukturbreite	m
c	Blutalkoholkonzentration	
C	Kapazität	F
C_4F_8	Octafluorocyclobutan	
CF_4	Tetrafluormethan (5.0)	
CH_3COOH	Essigsäure	
CHF_3	Trifluormethan	
CO_2	Kohlendioxid	
Cr	Chrom	
Δm	Massenänderung	kg
Δp	Druckänderung	Pa
ΔT	Temperaturänderung	K
d	Strukturbreite	m
d_{eff}	Entfernung	m
D_{el}	Durchmesser der Elektrode	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
d_{ox}	Dicke der thermischen Oxidschicht	m
D_i	Diffusionskonstante	m ² /s

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
D_q	Dicke des Resonators	m
DCS	Dichlorsilan	
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	F/m
ed	Ätztiefe	m
Φ	Volumenstrom	m ³ /s
f	Frequenz	1/s
F	Kraft	N
η	dynamische Viskosität	Pa s
η_{DD}	Wirkungsgrad	
H ₂	Wasserstoff (6.0)	
H ₂ O	Wasser	
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	
H ₃ CCH ₂ OH	Ethanol	
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	
HCl	Salzsäure	
HClO ₄	Perchlorsäure	
He	Helium (4.6)	
HF	Flußsäure	
HNO ₃	Salpetersäure	
KOH	Kalilauge	
I	elektrischer Strom	A
I ₂	Jod	
k_{eff}	piezoelektrischer Kopplungsfaktor	
KI	Kaliumjodid	
l	Länge	m
L	Induktivität	H
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
m	Strukturbreite in einer Maske	m
N	Konzentration von Dotieratomen	m ⁻³
N ₂	Stickstoff	
N ₂ O	Distickstoffmonoxid (5.0)	
NAD	Nicotinamidadenindinucleotid	
NH ₃	Ammoniak (5.0)	
NH ₄ F	Ammoniumfluorid	
NiTi	Nickel-Titan	
NO ₂	Stickstoffdioxid	
O ₂	Sauerstoff (5.0)	
p	Druck	Pa
p	Körpergewicht	kg

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
P	elektrische Leistung	W
Q	Güte	
ρ	spez. Widerstand	Ωm
ρ	Dichte	kg/m^3
r	Verteilungsfaktor	
R	elektrischer Widerstand	Ω
Re	Reynolds-Zahl	
R_i	Abstand	m
R_s	Schichtwiderstand	Ω
s	Weg	m
S	Flächenbelegung mit Dotieratomen	m^{-2}
S	Massenempfindlichkeit	$\text{s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
SF_6	Schwefelhexafluorid (5.0)	
Si	Silizium	
Si_3N_4	Siliziumnitrid	
SiH_4	Silan	
SiO_2	Siliziumoxid	
t	Zeit	s
t	Tiefe	m
T	Temperatur	K
Ti	Titan	
v	spez. Volumen	m^3/kg
v_q	Schallgeschwindigkeit	m/s
U	elektrische Spannung	V
U	Umfang	m
u_i	seitliche Unterätzung	m
V	Ätzrate	m/s
V_i	Volumen	m^3
\bar{w}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m/s
W	Energie	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
ξ_i	Druckverlustfaktor	
x	Eindringtiefe von Dotieratomen	m
X, Y, Z	Ortskoordinaten	m
X_1, X_2, X_3	Ortskoordinaten im Bravaisschen Achsensystem	m
ζ	Widerstandszahl	
(hkl)	Miller-Indizes	
{hkl}	äquivalente Kristallebenen	
[uvw]	Richtungen im Kristall	
<uvw>	äquivalente Richtungen	

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Mikrosystemtechnik immer mehr an Bedeutung gewonnen. Sie ergibt sich aus der Vereinigung der beiden Arbeitsbereiche Mikrotechnik und Systemtechnik. Die am weitesten entwickelten Elemente der Mikrosystemtechnik stellen die Sensoren dar. Es gibt sie einerseits zur Messung von physikalischen Größen wie Temperatur, Druck und Beschleunigung, andererseits gibt es (bio-) chemische Sensoren zur Detektion von Substanzen sowie zur Bestimmung von Konzentrationen innerhalb eines Mediums [Büt97].

Die Systemtechniken dienen der Verknüpfung der einzelnen Technologien und Komponenten bei der Entwicklung eines Mikrosystems. Hierzu zählen sowohl Entwurfswerkzeuge, die die Systemeinbindung und Anwendungsumgebung berücksichtigen, als auch Verfahren zur technischen Realisierung dieser Verknüpfungen. Während 1996 noch 24,1 Milliarden Mark im Bereich Mikrosystemtechnik auf dem Weltmarkt umgesetzt wurden, wird für das Jahr 2002 der Umsatz auf 77,4 Milliarden Mark geschätzt (Abbildung 1.1). Der größte Teil, 71,5 Milliarden Mark, entfallen dabei auf bereits existierende Produkte wie Schreib-, Leseköpfe, Tintenstrahl Druckköpfe, Hörhilfen sowie Druck-, Beschleunigungs- und Gassensoren [Lam98].

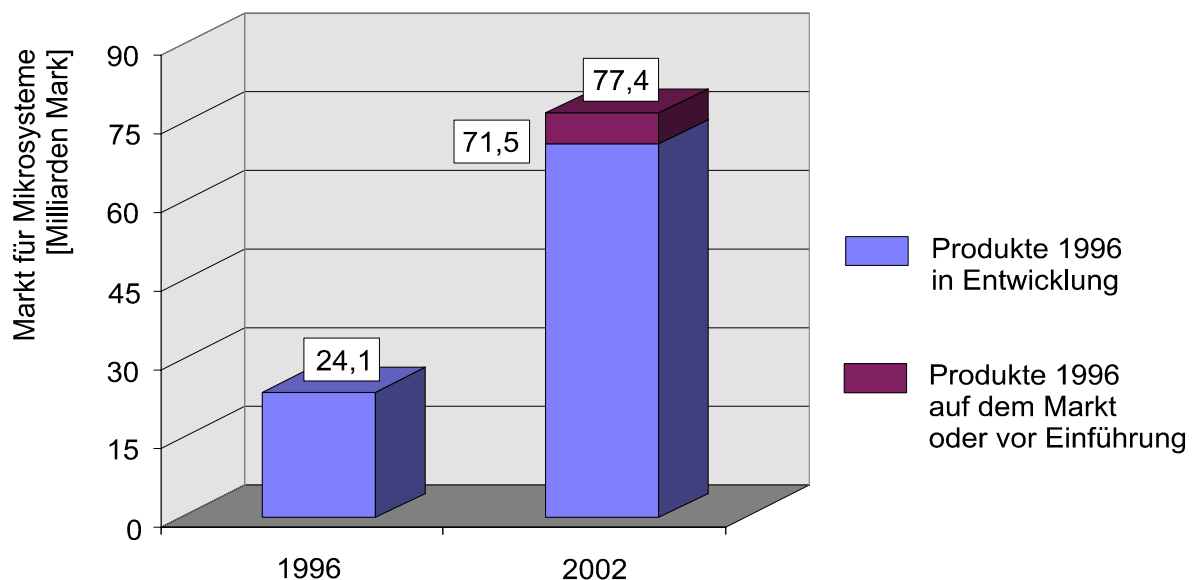


Abb. 1.1 Entwicklung der Mikrosystemtechnik auf dem Weltmarkt

Durch die Mikrotechniken werden technologische Voraussetzungen für die Miniaturisierung und Systemfähigkeit der einzelnen Funktionen bzw. Komponenten des Mikrosystems geschaffen. Die Mehrzahl der Mikrotechniken hat ihren Ursprung in den Technologien der Mikroelektronik, welche für die Belange der Mikrosystemtechnik angepasst und weiterentwickelt wurden. Zu den zentralen Mikrotechniken gehören neben

der Mikroelektronik auch die auf mechanische Komponenten ausgerichtete Mikromechanik, sowie die Mikrooptik. In den letzten drei bis vier Jahren hat die Bedeutung der Mikrofluidik, besonders bei der Herstellung miniaturisierter Analysesysteme, stark zugenommen.

Unter Mikrofluidsystemen versteht man Systeme, in denen Flüssigkeiten oder Gase fließen und die mit Hilfe der Mikrotechniken aufgebaut sind. In der Regel wird in derartigen Systemen ein Durchfluß von einigen Mikrolitern pro Minute erreicht. Die Anwendungen reichen vom Fördern und Vermischen eines Gases oder einer Flüssigkeit bis hin zu komplexen Anwendungen wie das Filtrieren, Separieren und Analysieren. Dementsprechend ist die Mikrofluidik besonders in den Branchen Chemie, Biochemie und Medizin vertreten [Hin95].

Die Miniaturisierung von Analysesystemen bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich. So konnten alleine durch Reduzierung von Systemgröße und Energiebereich neue Einsatzgebiete gefunden werden. In der Medizintechnik sind dies unter anderem portable Geräte zur Patientenüberwachung, implantierbare Systeme zur in-vivo Analyse oder auch Schnelltests zur Drogenkontrolle [Arq94], [Rin97]. Bei Mikroanalysesystemen ist die benötigte Fluidmenge deutlich niedriger als bei makroskopischen Analysesystemen. Dies führt zu einem deutlich niedrigeren Reagentienverbrauch, weiterhin kann das zu untersuchende Probenvolumina kleiner sein. Die Trennungseffizienz einiger Kapillartrennverfahren z.B. bei der Flüssigkeitschromatographie nimmt mit abnehmenden Kapillardurchmesser zu, so daß hier die Mikrosysteme den Makrosystemen überlegen sind [San94]. Bei der enzymatischen Bestimmung von Stoffkonzentrationen wird die Tatsache genutzt, daß ein Enzym selektiv einen bestimmten Stoff aus einer Substanzklasse umsetzt, so daß es mit entsprechenden Detektoren registriert werden kann. In makroskopischen Durchflußanalysesystemen wird diese Umsetzung meist in einem Festbettreaktor durchgeführt, welcher das Enzym in immobilisierter Form enthält [Kün89]. Durch die Miniaturisierung der Kanalgeometrien in einem Mikroanalysesystem können die Innenwände von Strömungskanälen einfach immobilisiert werden. Weiterhin wird durch die Reduzierung der Kanalgeometrie der Einfluß geschwindigkeitsbegrenzender Stofftransportschritte verringert. Letztendlich können Mikroanalysesysteme bei großen Stückzahlen durch die Herstellung im Batch-Prozeß sehr preiswert gefertigt werden [Büt91].

Verfahren der chemischen Analytik setzen sich aus einzelnen Analyseschritten wie Probenentnahme, Probenvorbereitung, Probentransport, Detektion und Datenerfassung zusammen. Die Integration dieser Analyseschritte in einem miniaturisiertem System verspricht hohe Effizienz, schnelle Analysezeiten und einen geringen Reagenzienverbrauch. Durch Verwendung von Mikrobiosensoren werden weitere Vereinfachungen und Verbesserungen solcher miniaturisierten Analysesysteme erreicht [Hae92].

An Hand eines Alkoholmeßsystems, mit dem der Blutalkoholgehalt über die Haut gemessen werden kann, sollen im folgenden die Möglichkeiten aufgezeigt werden, die sich aus der Kombination der Fachgebiete Chemie, Biologie, Elektronik und Mikrosystemtechnik ergeben. Das mikrotechnisch hergestellte Alkoholmeßsystem verwendet als biologische Komponente ein Enzym, durch das Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff zu ihren Aldehyden und Wasserstoffperoxid oxidiert werden. Die Funktion des Meßgerätes beruht darauf, daß nach Genuß eines alkoholhaltigen Getränkes eine zum Blutalkohol proportionale Alkoholmenge über Hautausdünstungen ausgeschieden wird. Dieser Alkohol gelangt in das Mikrofließsystem und bildet in einer biochemischen Reaktion Wasserstoffperoxid, das bei einer amperometrischen Messung zu Sauerstoff oxidiert. Aus der Größe des fließenden Stroms läßt sich der Alkoholgehalt bestimmen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung notwendiger Technologien um Mikroanalysesysteme herstellen zu können. Dazu müssen fotolithographische Prozesse dahingehend beherrscht werden, daß mit ihnen Maskierschichten strukturiert werden können. Dies stellt die Grundlage für mikrotechnische Fertigungsverfahren dar.

Kapitel 2 dieser Arbeit befaßt sich dabei insbesondere mit der Problematik der Abscheidung verschiedener Schichten, die zur Maskierung von Substraten bei unterschiedlichen Ätztechniken benötigt werden. Hierbei werden neben unterschiedlichen Abscheideverfahren die auftretenden technologischen Probleme beschrieben und verschiedene Lösungsansätze aufgeführt. Sowohl mit der trocken-, als auch mit der naß-chemischen Ätztechnik können die Substrate strukturiert werden. Weiterhin wird besonders auf die Eigenschaften von einkristallinen Quarz und Silizium eingegangen und der Einfluß der Kristallgitter auf das Ätzverhalten untersucht. Mit Hilfe der Aufbau- und Verbindungstechniken können sowohl mehrere Substrate aneinander gefügt, als auch die elektrische Verbindung zur Außenwelt des Mikrosystems geschaffen werden.

Um mikrofluidische Komponenten wie Pumpen und Ventile, die in Mikroanalysesystemen benötigt werden, antreiben zu können, werden in Kapitel 3 unterschiedliche Antriebsmechanismen untersucht. Unter Verwendung der entwickelten technologischen Prozesse werden hier Bimetall-, thermopneumatisch und elektrostatisch arbeitende Aktoren hergestellt, charakterisiert und für die Einsetzbarkeit in der Mikrofluidik bewertet.

Kapitel 4 beschreibt die Entwicklung komplexer mikrofluidischer Komponenten. Dabei werden die am besten geeigneten Aktorprinzipien verwendet, um Mikropumpen und Ventile herzustellen und anzutreiben. Des Weiteren werden chemische und enzymatische Sensoren mikrotechnisch hergestellt. Durch Integration dieser Bausteine erhält man Mikroanalysesysteme, die mit ihren hervorragenden Eigenschaften in vielen Bereichen der Analytik eingesetzt werden können.

Am Beispiel eines biochemischen Alkoholmeßsystems soll die Entwicklung eines mikrotechnischen Analysesystems aufgezeigt werden. Dazu wird in Kapitel 5 ein entsprechendes Konzept zur Herstellung des Blutalkoholmeßsystems beschrieben, welches in Kapitel 6 mikrotechnisch realisiert und getestet wird.

2. Technologische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die technologischen Grundlagen für die Herstellung mikrofluidischer Komponenten wie Mikropumpen, aktive und passive Ventile, Durchflusssensoren und Bioreaktoren beschrieben. Durch Kombination dieser Komponenten lassen sich Mikroanalysesysteme preiswert im Batch-Betrieb herstellen, die unter anderem in der chemischen Analytik eingesetzt werden können.

Die Mikromechanik nutzt als Grundlage die langjährigen Erfahrungen der Mikroelektronik. Allerdings ist eine Weiterentwicklung dieser Technologieprozesse notwendig, da in der Mikromechanik im Gegensatz zur Mikroelektronik meist dreidimensionale, sowie zusätzlich noch bewegliche Strukturen herzustellen sind. Als Substratmaterial für die Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen bietet sich einkristallines Silizium an [Pet82], [Kam85]. Aufgrund der Entwicklungen in der Mikroelektronik ist es in höchster Reinheit verfügbar. Darüber hinaus besitzt es sehr gute mechanische Eigenschaften, die mit denen von Stahl vergleichbar sind. Silizium hat etwa denselben Elastizitätsmodul wie Stahl, ist aber nur halb so schwer. Weiterhin hat es verglichen mit Stahl etwa die doppelte Zugfestigkeit und besitzt nur etwa ein Siebtel der linearen thermischen Ausdehnung (Tabelle 2.1). Ein besonderer Vorteil der Silizium-Technik liegt in der Möglichkeit der monolithischen Integration von Mikrostrukturen und Mikroelektronik auf dem gleichen Substrat.

	Silizium (Si)	Stahl	Aluminium (Al)	Nitrid (Si ₃ N ₄)
Dichte [10 ³ kgm ⁻³]	2,33	7,8	2,7 - 2,8	3,19
Young'sches Modul [GPa]	1,64	206	61 - 71	304
Härte (Ritzhärteverfahren nach Mohs)	7	5,5 - 6,5	0,3 - 1,3	8
Bruchfestigkeit [GPa]	0,1 - 0,5	0,7 - 1,5	0,1 - 1,4	0,7 - 1,0
Bruchzähigkeit K _{IC} [1000 ^{0.5} Nmm ^{-1.5}] = 1 MPa m ^{-0.5}	0,94	20 - 60	> 25	4 - 6
Wärmeausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	2,33	11	23 - 24	3,0
Wärmeleitfähigkeit [WK ⁻¹ m ⁻¹]	147	40 - 42	140 - 137	9 - 30

Tab. 2.1 Vergleich mechanischer Parameter wichtiger Materialien [Och88], [Wag95], [Wür87]

Die Ursache für die herausragenden mikromechanischen Eigenschaften sind im sogenannten „Größeneffekt“ zu suchen. So ist die Bruchgrenze bei spröden Materialien durch den größten Kristalldefekt bestimmt. Mit Verkleinerung der Bauteilabmessungen sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Defekt in der Struktur auftritt. Die großtechnisch hergestellten Einkristalle wie Silizium sind weitgehend frei von Defekten und Versetzungen. Durch die Verwendung von Techniken zur Herstellung hochintegrierter Schaltungen sowie spezifischer Ätzmethoden zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen lassen sich kleinste Bauelemente herstellen. Damit ist die wesentliche Voraussetzung für defektfreie und somit mechanisch hoch belastbare Bauelemente gegeben [Bus88].

2.1 Fotolithographie

Ein wesentlicher Prozeßschritt bei der Herstellung mikrotechnischer Bauelemente besteht in der Übertragung der gewünschten Strukturen in das Substratmaterial mittels lithographischer Verfahren wie der Röntgen-, Elektronenstrahl- und der Fotolithographie.

Lithographische Verfahren beruhen auf der Strukturierung strahlungsempfindlicher Schichten, die auf das zu strukturierende Substrat aufgebracht werden. Diese Resiststrukturen dienen im weiteren Prozeßverlauf als Maskierung für nachfolgende Beschichtungs- oder Ätzprozesse des Substrats. Mit Hilfe dieser Verfahren bei denen zur Strukturierung nicht mehr mechanische Werkzeuge sondern Licht verwendet wird, ist es möglich geworden Strukturen herzustellen, deren kritische Dimensionen im Submikrometer-Bereich liegen.

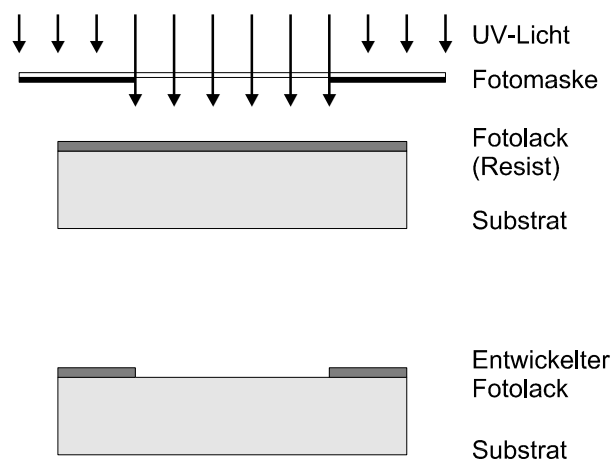


Abb. 2.1 Belichtung und Entwicklung eines mit Positivlack beschichteten Substrates

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Ablauf bei der Fotolithographie. Die Fotomaske, die aus einem Glasträger mit darauf aufgetragenen Absorberstrukturen besteht, wird mit UV-Licht durchstrahlt und auf die Oberfläche eines mit Resist beschichteten Substrates abgebildet. Fotochemische Prozesse im Resist erhöhen bei Positivlack, bzw. verringern bei Negativlack, die Löslichkeit der belichteten Bereiche. Bei dem anschließenden Entwicklungsprozeß werden die leichter löslichen Bereiche entfernt, so daß die hergestellte Resiststruktur das Substrat für die nachfolgenden Prozeßschritte maskiert [Büt91].

2.1.1 Maskenherstellung

Am Institut für Mikrotechnik werden zwei unterschiedliche Arten von Masken für die Fotolithographie eingesetzt. Bei beiden wird die Maskengeometrie zuvor im CAD-Programm AutoCAD erfaßt.

Für sehr kleine Strukturen bis ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ werden vom *Maskenzentrum Dresden* Chrommasken mit einem Elektronenstrahlschreiber hergestellt. Hierbei werden die Maskendaten mittels eines Elektronenstrahls in eine strahlungsempfindliche Lackschicht übertragen, die dann später als Ätzmaskierung zur Strukturierung der Chromschicht auf dem Maskensubstrat dient.

Masken mit Strukturgrößen ab ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ können dagegen am Institut selbst hergestellt werden. Hierzu wird ein um den Faktor 10 vergrößertes Abbild der späteren Lithographiemaske mit einer sehr hohen Auflösung auf eine Folie gedruckt. Mit Hilfe einer Reduktionskamera kann dieser Film dann in der Dunkelkammer auf Fotoemulsionsplatten (*AGFA Millimask Platten*) abgebildet werden.

Zur Herstellung der Lithographiemasken werden die Fotoplatten zuerst in der Dunkelkammer mit Stickstoff abgeblasen, um evt. Fremdkörper wie Glassplitter vom Sägen zu entfernen. Nach einer Belichtungszeit von 90 sec. wird die Maske in dem 1:4 mit Wasser verdünnten Entwickler G282c für 4 min. bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschwenkt. Nun folgt ein 2 minütiger Spülschritt unter fließendem Wasser, an den sich der ebenfalls 2 min. andauernde Fixierschritt anschließt. Als Fixierbad wird von der Firma *AGFA* der Fixierer G333c 1:4 mit Wasser verdünnt verwendet. Nach 10 min. wässern können die Masken getrocknet werden. Hierbei ist zu beachten, daß eine Trocknung an der Luft zu lange dauert und zurückbleibende Wassertropfen Verzeichnungen verursachen. Eine gute Möglichkeit zur Trocknung ist daher, die Platten mit einem flüchtigen Lösungsmittel wie Methanol zu behandeln.

Mit den so sehr schnell und preiswert hergestellten Masken können Strukturen mit einer Mindeststrukturbreite von $10\text{ }\mu\text{m}$ und einer Eckverrundung von $5\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden. Bei einem aus 5 Masken bestehenden Maskensatz wird eine durchschnittliche Wiederholgenauigkeit von $15\text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Da die zu entwickelnden mikrofluidischen Komponenten wie Pumpen und Ventile eine Größe von mehreren hundert bis tausend Mikrometern haben, sind die so hergestellten Masken für eine erste Prototypenentwicklung gut geeignet.

2.1.2 Fotolacke

Die heutzutage verwendeten Fotolacke bestehen im allgemeinen aus drei Komponenten; dem Matrixmaterial, dem lichtempfindlichen Anteil (sensitizer) und dem Lösungsmittel. Es wird zwischen Positiv- und Negativlack unterschieden. Bei Negativlack werden die Moleküle bei der Belichtung durch UV-Bestrahlung vernetzt, wodurch sie bei

der Entwicklung nicht gelöst werden können und ein negatives Abbild der Maske im Lack entsteht. Dahingegen führt die fotochemische Reaktion bei Positivlacken zur Bildung von Säuren (Carboxylsäure), die in Entwicklerlaugen löslich sind. Das Matrixmaterial positiver Fotolacke wird als Novolak bezeichnet, es handelt sich dabei um ein Phenolharz. Novolak ist in wäßrigen Laugen löslich und macht ca. 20% des Lacks aus. Als lichtempfindliche Anteile werden substituierte Diazonaphthochinone verwendet. Sie machen ca. 10% des Lacks aus und sind in wäßrigen Laugen unlöslich. Die restlichen 70% des Lacks bestehen aus Lösungsmittel. [Schu91], [Büt91]

2.1.3 Technologie zur Fotolithographie

Im Folgenden werden die notwendigen Prozeßschritte für die Fotolithographie beschrieben. Am Institut für Mikrotechnik hat sich der Resist maP-215S der Firma *micro resist technology* als Standardlack etabliert. Hiermit lassen sich Strukturbreiten von bis zu 2 µm herstellen.

2.1.3.1 Substratvorbehandlung

Vor dem Aufbringen des Fotoresists muß die Substratoberfläche sorgfältig gereinigt werden, da Partikel die Gleichmäßigkeit der Resistschicht beeinträchtigen bzw. Löcher in der Fotolackschicht verursachen können. An der Substratoberfläche aufliegende Partikel können durch mechanische Reinigungsschritte entfernt werden. Während lose aufliegende Partikel mit Stickstoff abgeblasen werden können, muß zur Entfernung stärker anhaftender Partikel mechanische Energie in Form von Ultraschallbädern oder Hochdruckstrahlreinigung aufgebracht werden. In Hochdruckscrubbern erfolgt die Reinigung der Substratoberfläche durch einen Reinstwasserstrahl von bis zu 10^7 Pa. Da bei diesem Verfahren häufig Probleme durch statische Aufladung zustande kommen, sollte die Leitfähigkeit des Reinstwassers durch Zugabe von Ammoniak verbessert werden. Als nächstes schließen sich verschiedene chemische Reinigungsschritte an. Da organische Kontaminationen meist hydrophob wirken, können wässrige Lösungen erst im Anschluß effizient eingesetzt werden. Organische Verunreinigungen können durch ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid (30%) und Schwefelsäure (96%) im Verhältnis 2:1 bis 4:1 bei Temperaturen von bis zu 90 °C entfernt werden. Metallische Verunreinigungen werden dagegen durch ein Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffperoxid entfernt. Die Effizienz dieses Schrittes kann durch einen vorherigen Flußsäure-Dip, zur Entfernung jeglichen Oxidfilms, erhöht werden.

Bevor der Lackfilm nun aufgeschleudert werden kann, sollte die Substratoberfläche so vorbehandelt werden, daß eine gute Lackhaftung gewährleistet werden kann. Aufgrund von Luftfeuchtigkeit bildet sich an der Oberfläche ein dünner Wasserfilm, der die Lackhaftung behindert. Dieser Film kann durch eine entsprechende Temperaturbehandlung des Substrates entfernt werden. Hierbei wird die Probe für etwa 30 Minuten auf eine Temperatur von 700 °C erhitzt. Eine weitere Möglichkeit, die Haftung zu ver-

bessern ist der Einsatz eines Haftvermittlers, der die OH-Gruppen auf der Substratoberfläche durch eine chemische Reaktion bindet. Als Haftvermittler wird meistens HMDS (Hexamethyldisilazan) verwendet (Abbildung 2.2).

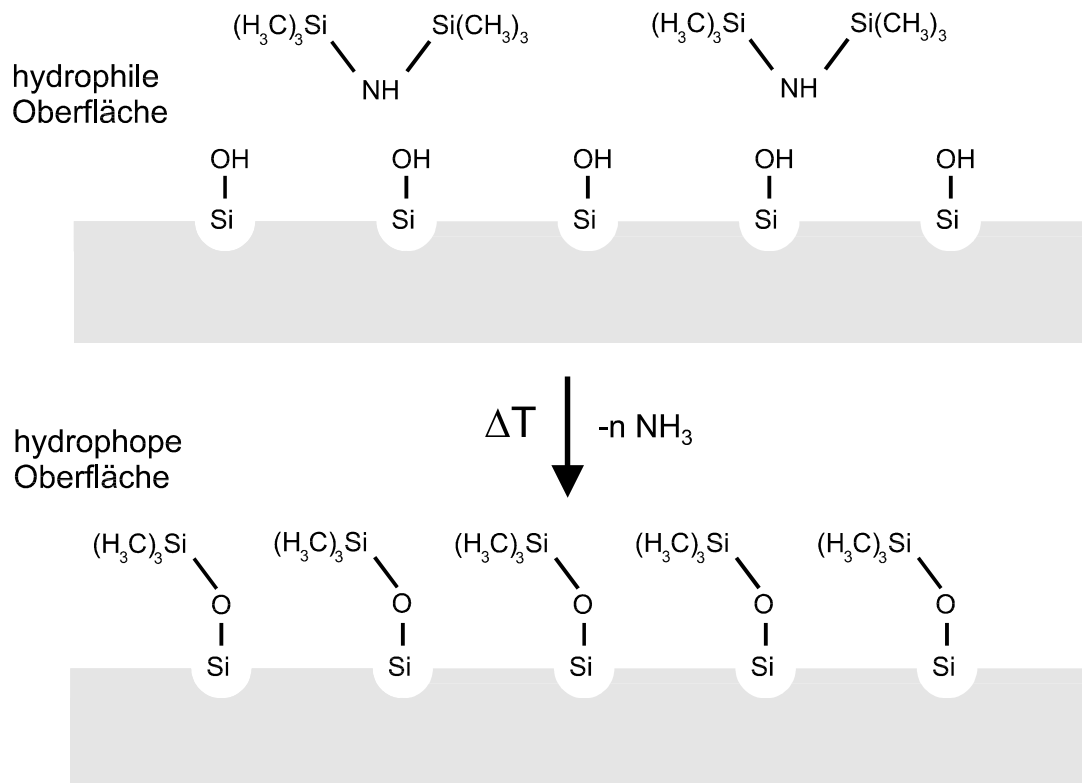


Abb. 2.2 Der Haftvermittler HMDS überführt die Silanolgruppen (-Si-O-H) an der Substratoberfläche in Siloxangruppen (-Si-O-Si[CH₃]₃), an denen der Resist besser haftet

Eine hervorragende Lackhaftung auf Silizium, ebenso auf Oxidschichten, wurde auch durch Abscheiden einer dünnen etwa 5 nm dicken Chromschicht erreicht. Abbildung 2.3 zeigt das ungenügende Haftverhalten des Resists auf einer unbehandelten Siliziumoberfläche, wohingegen das Haftverhalten des Fotolacks bei Abbildung 2.4 durch eine Temperaturbehandlung deutlich verbessert werden konnte.

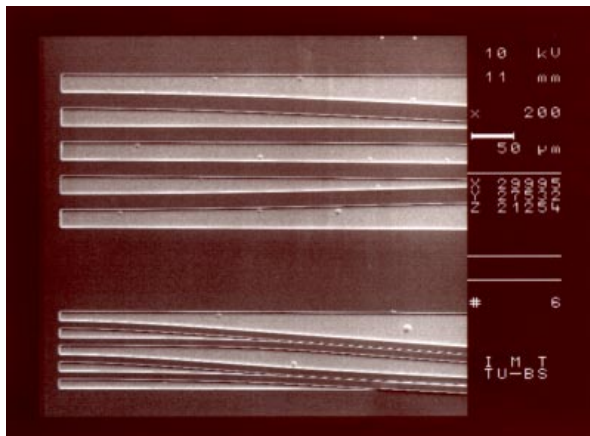


Abb. 2.3 Auch 20 µm große Resiststrukturen haften auf einer unbehandelten Siliziumoberfläche nur ungenügend

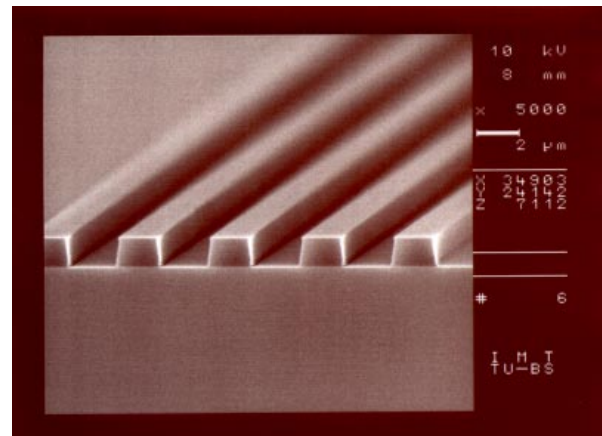


Abb. 2.4 Nach Anwendung eines Temperaturschrittes haften auch 2 µm große Resiststrukturen

2.1.3.2 Belackung

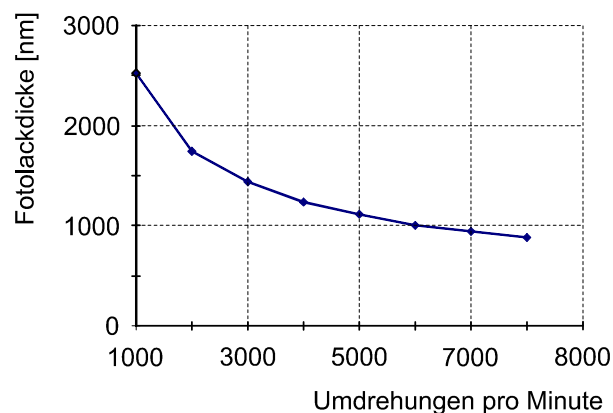


Abb. 2.5 Aufschleuderkurve des Resists maP215S

Nach der entsprechenden Vorbehandlung soll die Probe mit einem gleichförmigen Lackfilm definierter Dicke versehen werden. Dies wird durch Aufschleudern des Fotolacks erreicht. Dazu werden einige Tropfen des Resists auf die Mitte des Substrats, das durch eine Vakuumansaugung oder eine Klemmvorrichtung auf einem Drehteller gehalten wird, aufgebracht. Die Lackfilmdicke hängt von der Lackviskosität und der Drehzahl ab, ist aber weitgehend unabhängig von der Probengröße und der aufgetragenen

Lackmenge. Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit der Lackdicke von der Drehzahl. Für Standardanwendungen hat sich eine Lackdicke von 1,4 µm als optimal herausgestellt, diese Dicke wird bei 3000 Umdrehungen pro Minute nach 30 Sekunden erreicht. Unmittelbar nach der Belackung wird die Probe für 1 Minute bei 100 °C auf der Hotplate getrocknet, wodurch das restliche Lösungsmittel verdunstet und der Lackfilm verfestigt wird.

2.1.3.3 Belichtung und Entwicklung

Die entsprechend beschichteten Substrate werden im Maskaligner der Firma *Electronic Vision* (Typ: EV 420), gegenüber der Maske justiert und belichtet ($8,2 \text{ mW/cm}^2$). Bei einer Kontaktbelichtung liegt die Maske direkt auf dem resistbeschichteten Substrat

auf. Dadurch ist zwar eine hohe Auflösung gegeben, jedoch besteht die Gefahr, daß durch den Kontakt zwischen Maske und Fotolack sowohl im Resist wie auch auf der Maske Defekte entstehen können. Bei der Proximitybelichtung wird dagegen zwischen Maske und Substrat ein Spalt von ca. $30\mu\text{m}$ gelassen (Proximity-Abstand) wodurch Maskenschäden verhindert werden können. Während der etwa 30 Sekunden andauernden Entwicklung (maD 371 von *micro resist technology*) bei Raumtemperatur, sollte das Substrat ständig bewegt werden. Um Reste von Positivlack, in den eigentlich zu öffnenden Strukturen zu vermeiden, wird häufig eine leichte Überentwicklung in Kauf genommen. Da die unbelichteten Resistbereiche im Entwickler jedoch nicht unlöslich, sondern lediglich langsamer löslich sind, ist eine Kontrolle der Entwicklungszeit nach oben notwendig. Abbildung 2.6 zeigt eine richtig belichtet und entwickelte Struktur, die Kantensteilheit liegt bei typischerweise 85° . Durch übermäßiges Entwickeln werden auch die unbelichteten Bereiche des Fotolacks angegriffen, wodurch Eckverrundungen entstehen. Nach der Entwicklung wird die Probe mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser) gründlich gespült und in einer Trockenschleuder getrocknet. Um den Lack endgültig zu festigen und widerstandsfähig gegen Ätzplasmen und -flüssigkeiten zu machen, wird das Substrat auf der Hotplate für 5 Minuten bei 100°C ausgeheizt.

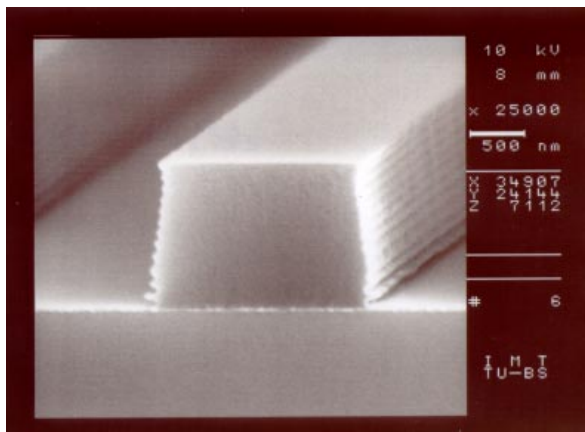


Abb. 2.6 $2\mu\text{m}$ breite und $1,4\mu\text{m}$ hohe Resiststruktur im maP 215S

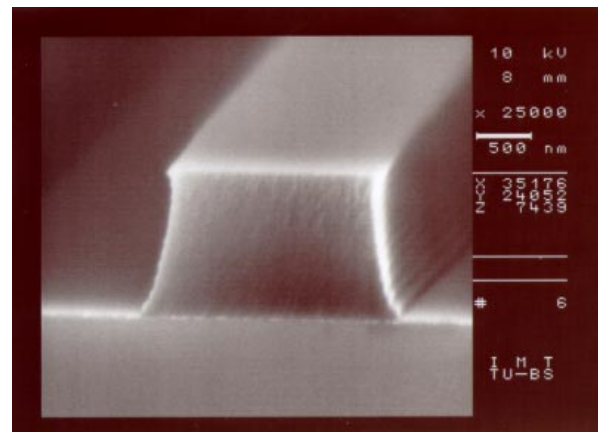


Abb. 2.7 Mit Hilfe eines PEB-Schrittes konnten die seitlichen Riefen im Resist vermieden werden

An den seitlichen Lackrändern in Abbildung 2.6 sind etwa 50 nm tiefe Riefen zu erkennen, die auf Intensitätsmaxima und -minima des Lichtes zurückzuführen sind. Sie entstehen durch die Interferenz des einfallenden Lichtstrahls mit dem an der Substratoberfläche reflektierten Strahls, wodurch sich im Lack eine stehende Welle ausbildet. Dieses Problem kann entweder durch Einsatz einer Belichtungsmaschine mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen, oder durch einen zusätzlichen Diffusionsheisschritt (post exposure bake, PEB) vermieden werden. Durch einen 30 Sekunden langen Heizschritt des belichteten Substrates bei 100°C findet eine Diffusion des zerstörten und nicht zerstörten Sensitizers an der Grenze des unbelichteten und belichteten Bereiche statt. Abbildung 2.7 zeigt die Wirkung des zusätzlichen Heizschrittes [Dam93].

2.2 Thermische Oxidation von Silizium

Ein wesentlicher Vorteil von Siliziums gegenüber anderen Halbleitermaterialien besteht darin, daß sein Eigenoxid hervorragende elektrische, chemische und mechanische Eigenschaften besitzt. Eine stabile Oxidschicht läßt sich auf einfache Weise durch thermische Oxidation herstellen. Im Bereich der Mikroelektronik wird die Oxidschicht meist zur elektrischen Isolation von Bauelementen bzw. als Maskierschicht bei der Diffusion verwendet. Anwendungsgebiete in der Mikromechanik liegen vor allem bei der Herstellung freistehender Membranstrukturen, als Opfer-, aber auch Maskierschichten [Büt90].

Bei der unter Atmosphärendruck stattfindenden thermischen Oxidation strömt das oxidierend wirkende Gas in einem Rohrfen über die heiße Waferoberfläche. Hierbei bildet sich an der Siliziumoberfläche eine amorphe Siliziumdioxidschicht. Man unterscheidet zwischen der in reinem Sauerstoff ablaufenden „trockenen Oxidation“ und der „feuchten Oxidation“, bei der in einem Außenbrenner (Hydrox) Wasserstoff und Sauerstoff zu hochreinem Wasserdampf verbrannt und über die Siliziumoberfläche geleitet werden.

trockene Oxidation: $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (Gl. 2-1)

feuchte Oxidation: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ (Gl. 2-2)

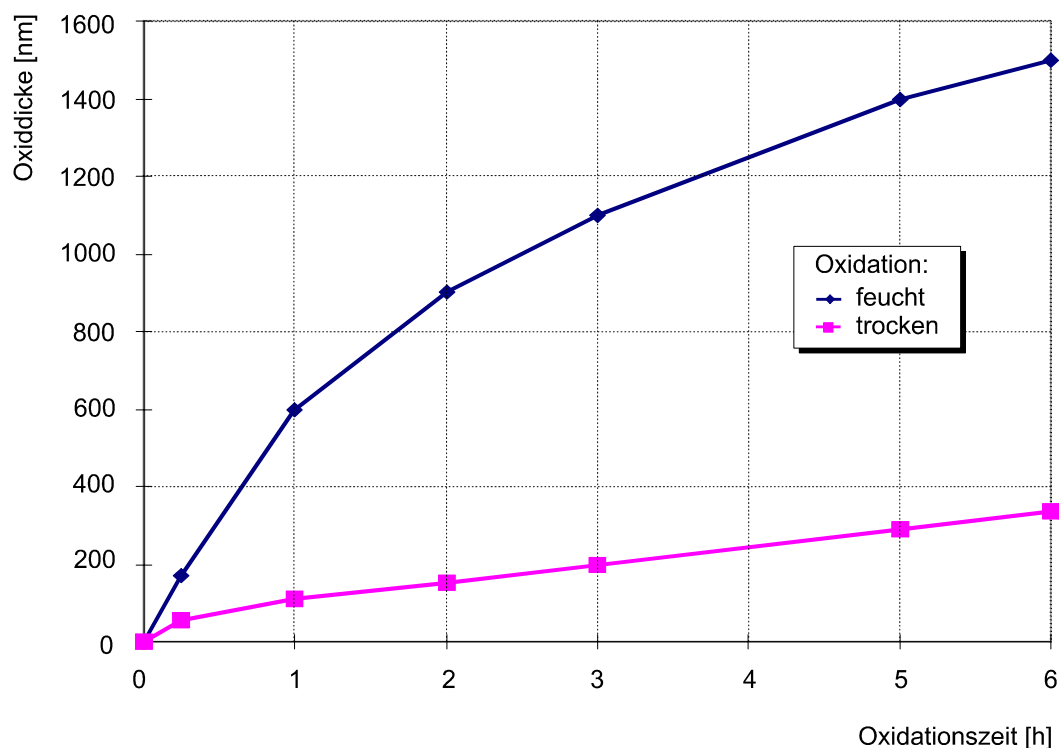


Abb. 2.8 Thermische Oxidation bei 1100°C

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist bei der feuchten Oxidation entsprechend Abbildung 2.8 größer als bei der trockenen Oxidation, so daß diese Technik bevorzugt für die Herstellung dicker SiO_2 -Schichten verwendet wird. Demgegenüber wird mit der trockenen Oxidation eine sehr dichte SiO_2 -Schicht erzeugt, die über eine hohe Durchbruchfeldstärke verfügt.

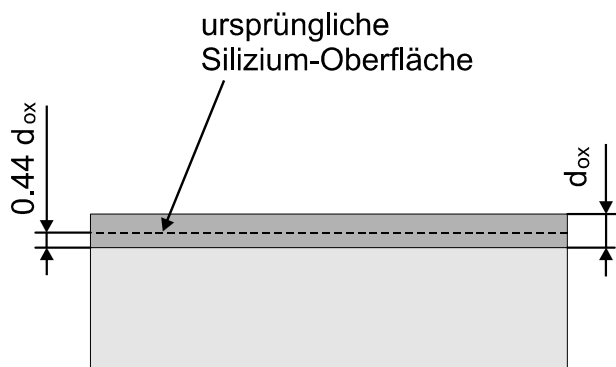


Abb. 2.9 Wachsen einer thermischen SiO_2 -Schicht

Der Oxidationsprozeß findet stets an der Grenzfläche zwischen dem einkristallin vorliegenden Silizium und der bereits oxidierten Schicht statt. Dies hat zur Folge, daß das Oxidationsgas erst durch die bereits gebildete Oxidschicht zur Grenzschicht diffundieren muß. Während des Oxidationsprozesses wandert die Grenzschicht in das Silizium hinein. Nach [Büt91] wird dabei für die Bildung einer Siliziumoxidschicht der Dicke d_{ox} eine Siliziumschicht der Dicke $0.44 \cdot d_{\text{ox}}$ verbraucht (Abbildung 2.9).

2.2.1 Prozeßbeschreibung

Da Verunreinigungen, die sich während des Oxidationsprozesses auf den Siliziumwafern befinden, die Oxidqualität stark beeinträchtigen, müssen die Proben zuvor gereinigt werden. Zur Entfernung organischer Verunreinigungen bietet sich ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure an. Danach werden die Proben gründlich gespült und bis zur Trocknung unter Wasser gehalten, um erneute Verschmutzungen zu vermeiden.

Am Institut für Mikrotechnik wird ein Oxidationsofen der Firma *Centrotherm* eingesetzt. Die Siliziumwafer werden zur Oxidation in ein Quarzboot gestellt, welches sich auf einem Rollenpaddel an der Oxidationsanlage befindet. Anschließend wird der Oxidationsprozeß am Rohrrechner gestartet. Unmittelbar nach Prozeßstart fährt das Paddel mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min in den Ofen hinein und setzt das Boot mit den Proben dort ab. Um Verunreinigungen des momentan geöffneten Rohres zu vermeiden, wird während des gesamten Beladevorganges ein Stickstofffluß von 10 Litern pro Minute eingestellt. Die Standby-Temperatur im Quarzrohr beträgt 700 °C. Nachdem der Beladevorgang abgeschlossen ist, wird das Rohr automatisch verschlossen und mit einer Geschwindigkeit von 5 °C pro Minute auf 1100 °C aufgeheizt. Der Stickstofffluß kann jetzt wieder auf 3 Liter pro Minute reduziert werden. Sowie die Prozeßtemperatur von 1100 °C erreicht ist, wird für einige Minuten ein Sauerstofffluß von 3 Litern pro Minute eingestellt, bevor die eigentliche feuchte Oxidation, bei der 3 Liter Sauerstoff und 5 Liter Wasserstoff im Außenbrenner zu Wasserdampf verbrannt werden, be-

ginnt. Im Anschluß wird das entstandene Oxid durch eine 3 Minuten andauernde trockene Oxidation noch verdichtet. Danach beginnt der Abkühlvorgang auf die Standby-Temperatur, während der das Quarzrohr mit einem Stickstofffluß von 2 Litern pro Minute gespült wird. Sowie der Ofen auf 700 °C heruntergekühlt ist, werden die Siliziumproben automatisch aus dem Ofen herausgefahren.

2.3 CVD-Prozesse

Der Begriff CVD steht abkürzend für **C**hemical **V**apor **D**eposition. Es handelt sich dabei um Reaktionen, bei denen sich gasförmige Reagenzien an der Oberfläche eines Substrates zu einem Festkörper verbinden. Die Gase werden dabei in einen Reaktor geleitet und dort durch Energiezufuhr dissoziiert. Die dazu benötigte Energie kann entweder durch Anregung der Reaktanten in einem Plasma (PECVD: **P**lasma **E**nhanced CVD), thermisch durch Direkt- oder Strahlungsheizung oder über Photonen erfolgen (Laser-induzierte CVD-Prozesse) [Büt91].

2.3.1 Plasmaunterstützte CVD-Verfahren

Bei der plasmainduzierten Abscheidung wird die Energie für die chemische Reaktion durch eine Gasentladung geliefert. Unter einem Plasma versteht man ein teilweise ionisiertes Gas mit gleicher Dichte von Ionen und Elektronen, so daß die Ladungsneutralität gewährleistet ist. Die Aufgabe des Plasmas liegt darin, die in den Reaktor eingeleiteten Gasmoleküle durch Stöße chemisch umzuwandeln und so Ionen und freie Radikale zu erzeugen.

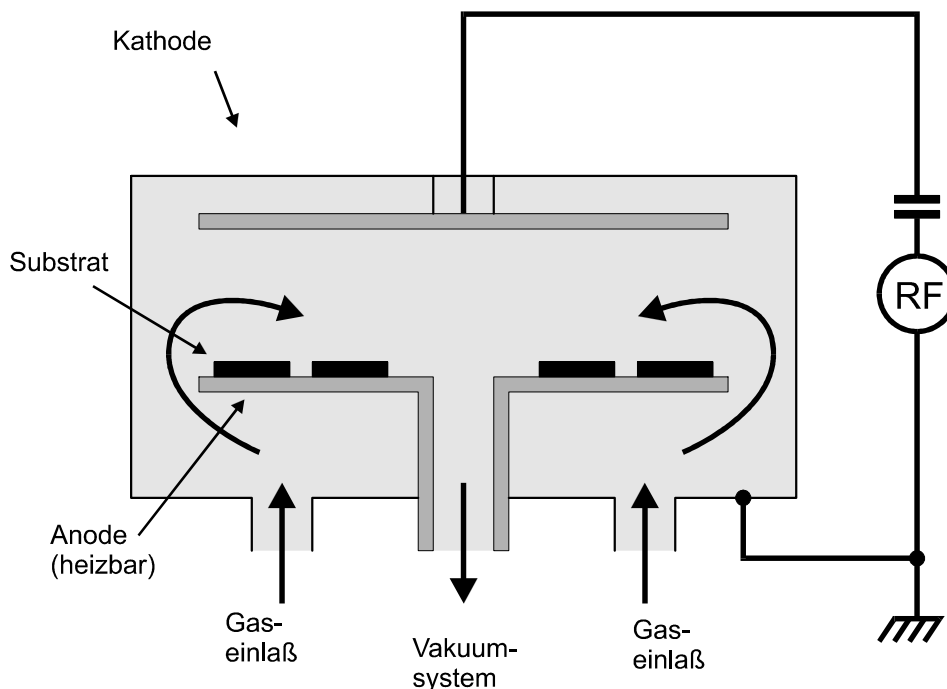


Abb. 2.10 Schematische Darstellung eines PECVD-Reaktors

Abbildung 2.10 zeigt den schematischen Aufbau eines PECVD-Reaktors. Er besteht aus einer Reaktorkammer, der Gaszufuhr und der Absaugung, sowie den beiden Elektroden, an denen von außen ein Hochfrequenzgenerator angeschlossen ist. Zu Beginn des Zündvorgangs geben die durch das angelegte elektrische Feld beschleunigten Elektronen einen Teil der aufgenommenen Energie durch elastische Stöße mit den Gasmolekülen wieder ab. Durch die größere Masse der Gasmoleküle wird jedoch nur ein Teil der Energie von den Elektronen abgegeben, so daß ihre mittlere Energie zunächst ansteigt. Wird eine kritische Energiegrenze überschritten, kommt es zu unelastischen Stößen mit den Gasmolekülen, wodurch diese angeregt und schließlich ionisiert werden. Neben Ionen werden nun auch Elektronen generiert, die wiederum selbst Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen und an die Gasmoleküle weitergeben können. Dieser Vorgang führt zum Zünden des Plasmas. Da die angeregten Moleküle nach einer gewissen Zeit wieder unter Aussendung einer charakteristischen Strahlung in den Grundzustand über gehen, leuchtet das Plasma.

Die Abscheidetemperaturen bei PECVD Prozessen sind mit etwa 300 °C im Vergleich zu thermischen CVD Prozessen mit ca. 800 °C sehr niedrig. Dadurch können mit diesem Verfahren Schichten hergestellt werden, die Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat, geringe mechanische Spannungen aufweisen.

PECVD-Oxidschichten können bei 300 °C aus Silan (SiH₄) und Stickstoffmonoxid (N₂O) nach folgender Reaktionsgleichung erzeugt werden:



Hierbei wird bei einem Druck von 650 mTor nach 4 Minuten eine 300 nm dicke Oxidschicht abgeschieden. Das Schichtwachstum verhält sich linear zur Prozeßzeit.

2.3.2 Thermische CVD-Prozesse

Bei thermischen CVD-Prozessen erfolgt die zur Reaktion notwendigen Energie durch Hochfrequenzinduktion, Direktheizung oder Strahlungsheizung. Eine Untergliederung dieser CVD-Prozesse kann bezüglich des verwendeten Betriebsdruckes vorgenommen werden.

2.3.2.1 APCVD-Prozesse

APCVD-Prozesse (**A**tmospheric **P**ressure **C**VD) finden in offenen Systemen bei Atmosphärendruck statt. Aufgrund großer Schichtdickenschwankungen, die über 5 Prozent betragen können, wird dieser Prozeß nur bei unkritischen Schichtdicken verwendet. Die Abscheiderate in einem horizontalen Reaktor hängt sowohl von der Strömungsgeschwindigkeit wie auch von der Position auf dem Substrathalter ab. Weiterhin wird die Abscheiderate von der Verarmung des Gasgemisches an Reagenzien in Strömungs-

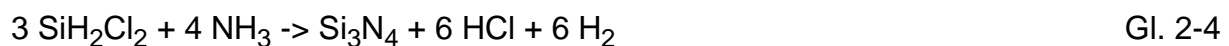
richtung beeinflusst. Durch Ankippen des Substrathalters um den Winkel α wird eine beschleunigte Strömung erzeugt, durch die eine Verbesserung der Schichtdicken-gleichmäßigkeit erreicht wird [Büt91].

2.3.2.2 LPCVD-Prozesse

Niederdruck oder **Low Pressure** CVD-Prozesse werden in einem Druckbereich von 0,1 bis 1 Torr durchgeführt. Das Prozeßgas durchströmt hierbei einen horizontalen Reaktor und wird am anderen Ende abgesaugt. Durch den niedrigen Druck wird der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen vergrößert, so daß sich senkrecht zur Strömungsrichtung praktisch kein Konzentrationsgradient mehr ausbildet. Aus diesem Grund ist es in einem LPCVD-Reaktor möglich die Proben senkrecht, dicht hintereinander anzuordnen und trotzdem ein gleichmäßiges Schichtwachstum zu erreichen. In Längsrichtung des Reaktors tritt ebenfalls wie beim APCVD-Prozeß eine Verarmung an Reagenzien auf. Diesem Umstand kann entgegen gewirkt werden, indem die Temperatur am Reaktorende leicht erhöht wird [Schu91].

Im Folgenden wird die Herstellung einer Siliziumnitridschicht in einem LPCVD-Reaktor beschrieben. Nachdem das Reaktionsrohr langsam belüftet wurde, kann die wassergekühlte Tür geöffnet und die neuen Substrate eingefahren werden. Danach wird das System vorevakuiert. Um ein Aufwirbeln von Partikeln durch Gasturbulenzen während dieser Phase zu vermeiden, kann die Pumpleistung durch einen Bypass mit verengtem Querschnitt reduziert werden. Mit mehreren Pump- und Spülzyklen wird die Restatmosphäre aus dem Reaktor entfernt. Die Rohrtemperatur wird mit einem Anstieg von 10 K pro Minute von 500 °C (Standby) auf 770 °C erhöht. Nach erfolgreicher Überprüfung auf Gaslecks werden die Reaktionsgase Dichlorsilan (38 sccm, DCS) und Ammoniak (200 sccm, NH₃) eingeleitet. Innerhalb von 30 Minuten hat sich auf den Siliziumsubstraten eine 100 nm dicke Nitridschicht gebildet. Nachdem das Rohr wieder auf 500 °C abgekühlt wurde, kann es nach mehrmaligem Abpumpen und Spülen zur Entfernung der Gasreste mit Stickstoff auf Atmosphärendruck belüftet werden.

Reaktionsgleichung:



2.4 Metallisierungstechnik

Die Erzeugung dünner Schichten aus Materialien wie Aluminium, Chrom, Gold und Titan wird bei der Herstellung von mikromechanischen Strukturen meist durch Sputterprozesse erreicht. Gesputterte Schichten weisen eine bessere Kantenbedeckung als aufgedampfte Schichten auf und sind aufgrund der höheren Energie und homogenen Winkelverteilung dichter. Im Substrat werden jedoch mehr Strahlungsschäden als bei herkömmlichen Aufdampfverfahren erzeugt, wodurch es bei einigen Anwendungen zu Problemen kommen kann [Heu91].

Die Sputtertechnik oder auch Kathodenzerstäubung beruht darauf, daß in einer evakuierten Prozeßkammer mittels Hochspannung (3 bis 5 kV) eine Gasentladung zwischen zwei Elektroden gezündet wird. Als Gas wird häufig Argon eingesetzt. Die durch das Plasma entstandenen positiven Ionen werden auf das Target (Kathode) hin beschleunigt. Durch Energieübertragung werden nun oberflächennahe Atome aus dem Target herausgelöst, die sich dann auf den zu beschichtenden Substraten niederschlagen. Wichtige Prozeßparameter für ein gleichmäßiges Schichtwachstum sind der Gasdruck und der Target-Substrat Abstand, da sich die gesputterten Targetatome zwar zunächst mit großer Geschwindigkeit auf das Substrat zubewegen, jedoch durch Stöße mit den Gasteilchen an Geschwindigkeit verlieren. Der Sputterprozeß ist kein Verdampfungsprozeß, sondern es handelt sich um die Auslösung von Oberflächenatomen durch Impulsübertragung von einfallenden Ionen [Büt91]. Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau einer Hochfrequenzsputteranlage.

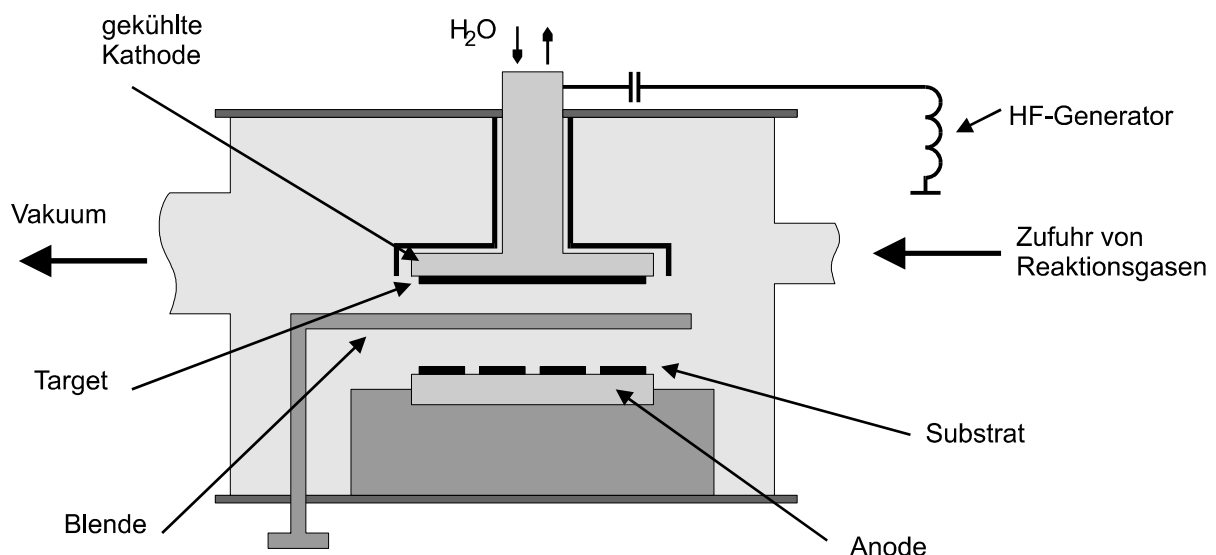


Abb. 2.11 Prinzipbild einer RF-Sputteranlage

Beim Sputtern unterscheidet man zwischen dem Gleichspannungssputtern (DC-Sputtern), bei dem zwischen Anode und Kathode zur Ionenbeschleunigung eine Gleichspannung angelegt wird und dem Hochfrequenzsputtern (RF-Sputtern). Hiermit be-

steht die Möglichkeit auch Isolatoren wie z.B. Pyrex aufzusputtern, da sich das Isolatortarget durch die Spannungsumpolung nicht aufladen kann. Durch Zuführung eines Reaktionsgases in die Sputterkammer kann zwischen dem abgesputterten Material und dem Reaktionsgas eine Verbindung entstehen, die sich dann auf dem Substrat abscheidet (Reaktives Sputtern). Dieses Verfahren wird beispielsweise beim Sputtern von Aluminiumoxid angewandt, wobei als zusätzliches Reaktionsgas Sauerstoff zugeführt wird. Durch Anlegen einer negativen Spannung (Biasspannung) an den Substrathalter kann beim DC-Sputtern erreicht werden, daß die aufwachsende Schicht stark mit Ionen beschossen wird, wodurch die Schichteigenschaften beeinflußt werden können.

Am Institut wird eine Magnetronanlage der Firma *Ardenne Anlagentechnik GmbH* mit vier Sputterquellen sowie einem Hohlkathodenätzter eingesetzt. Mit diesem Gerät läßt sich beispielsweise innerhalb von 40 Minuten bei einer Leistung von 500 Watt (DC) eine 3 µm dicke Aluminiumschicht erzeugen. Das Schichtwachstum verhält sich dabei linear zur Prozeßzeit. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 50 mm.

Gold verfügt weder auf Silizium, noch auf Pyrex über ein ausreichendes Haftverhalten. Daher muß bei Verwendung dieser Schichten zuerst als Haftverstärker eine etwa 10 nm dicke Chromschicht aufgesputtert werden. Dies erreicht man durch 90 Sekunden sputtern mit 25 Watt (DC). Im Anschluß kann dann eine 250 nm dicke Goldschicht innerhalb von 200 Sekunden bei 200 Watt (DC) abgeschieden werden [Mei98].

2.5 Dotierung durch Diffusion

Für die gezielte Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Halbleitern wird das Verfahren der Dotierung eingesetzt. Dieser Prozeßkomplex stellt neben der Lithographie, der Schichtabscheidung und dem Ätzen ein weiteres grundlegendes Verfahren der Siliziumtechnologie dar. Zur Herstellung von p- oder n-dotierten Bereichen kann neben der Diffusion auch noch die Ionenimplantation und Epitaxie verwendet werden. Als Dotieratome werden bei Silizium vorwiegend Bor (p-Dotierung) und Phosphor (n-Dotierung) verwendet. Die wichtigsten Einsatzgebiete dotierter Siliziumschichten liegen bei der Herstellung von Dioden, Transistoren und Widerständen [Mün93].

Die Grundlegenden Gesetze für die Diffusion wurden bereits 1855 von A. Fick aufgestellt [Käs80]. Das Siliziumsubstrat wird bei relativ hohen Temperaturen (um 950°C) dem in der Gasphase vorliegendem Dotierstoff ausgesetzt. Die Zahl i der pro cm² und Sekunde im Halbleitermaterial diffundierenden Atome ist proportional dem Konzentrationsgradienten des Dotierstoffes im Halbleiter. Die Richtung des Teilchentransportes wird festgelegt durch das räumliche Gefälle der Konzentration des Dotierstoffes [Har81], [Rug91].

Geht man davon aus, daß die Diffusionsrate unabhängig von der Konzentration ist und

daß ein Dotierstoff unabhängig von andersartigen Dotierstoffen diffundiert, läßt sich das 1. Fick'sche Gesetz folgendermaßen schreiben:

$$i = -D \cdot \frac{\partial N}{\partial x} \quad \text{Gl. 2-5}$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen Teilchenstrom i und dem Konzentrationsgradienten ist die nur von der Temperatur abhängige Diffusionskonstante D [cm²/sec]. Mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial i}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0 \quad \text{Gl. 2-6}$$

folgt aus Gl. 2-1 das 2. Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Darin ist $N(x, t)$ die zeit- und ortsabhängige Konzentration von Dotieratomen, x die Eindringtiefe von der Oberfläche und D die Diffusionskonstante.

Bei der Diffusion liegen die Fremdatome gasförmig, flüssig oder in fester Form vor. In der Regel erfolgt die Diffusion in zwei Schritten. Im ersten Schritt, während der Vorbelegung, steht das Siliziumsubstrat in direktem Kontakt mit der Quelle, sie kann deshalb als unendlich ergiebig angenommen werden. Der Dotierstoff diffundiert in hoher Konzentration in die oberflächennahen Bereiche des Siliziums. Die sich einstellende Konzentration entspricht der Löslichkeitsgrenze des eingesetzten Dotierstoffelementes entsprechend der benutzten Diffusionstemperatur. Durch diesen Schritt wird eine reproduzierbare und definierte Menge von Fremdatomen in das Silizium eingebracht. Im zweiten Schritt, der Nachdiffusion, wird die Quelle entfernt und die zuvor eingebrachten Dotierstoffe werden tiefer in die Siliziumschicht eingetrieben. Mit voranschreitender Diffusionsfront sinkt die Oberflächenkonzentration. Durch diese Aufteilung des Diffusionsprozesses in zwei Schritte ergeben sich für die Diffusionsgleichung zwei Lösungen:

1. Diffusion aus unerschöpflicher Quelle (Vorbelegung):

Die Fremdatome diffundieren aus einer Quelle mit konstanter Dotierstoffkonzentration, die Konzentration N_0 ist an der Substratoberfläche ($x=0$) während der Vorbelegung konstant. Damit ergeben sich die Randbedingungen $N(x=0, t) = N_0$ und $N(x>0, t=0) = 0$. Als Lösung der Differentialgleichung Gl. 2-7 ergibt sich ein Konzentrationsprofil

$$N(x, t) = N_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t_1}} \right) \right] = N_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t_1}} \right) \quad \text{Gl. 2-8}$$

mit der Fehlerfunktion (Abbildung 2.12)

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t_1}} \right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t_1}}} e^{-\xi^2} d\xi \quad \text{Gl. 2-9}$$

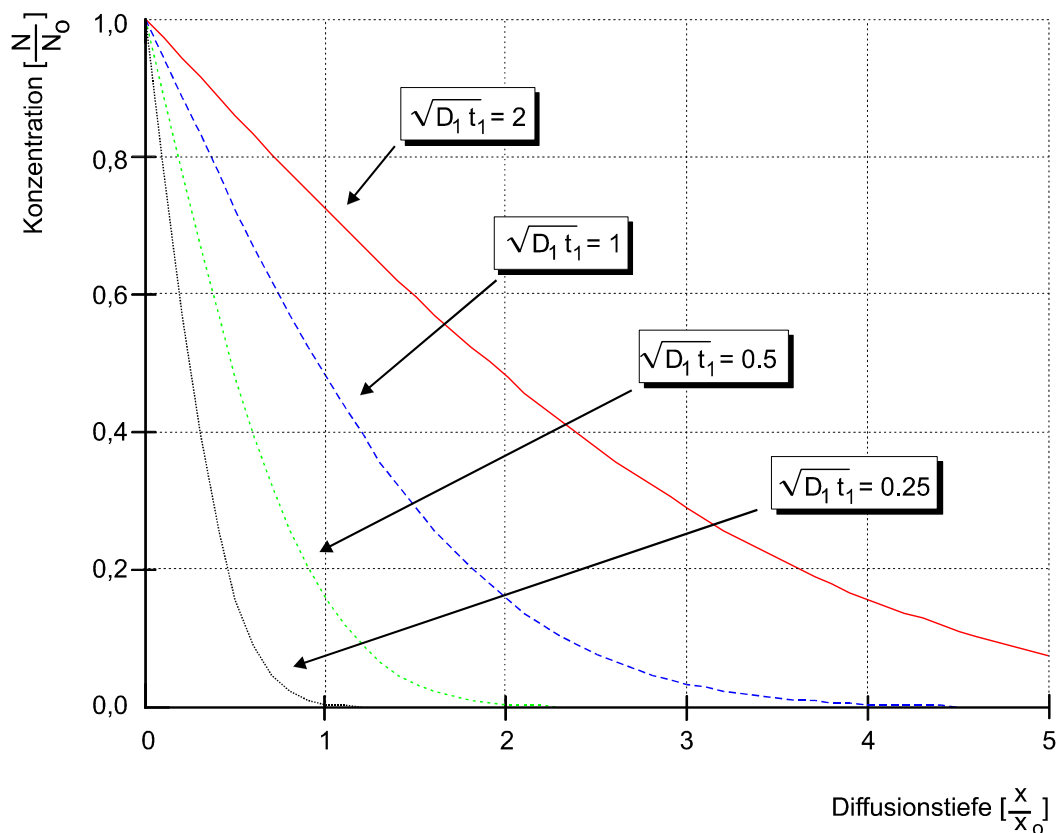


Abb.2.12 Diffusionsprofil bei der Diffusion aus unerschöpflichen Quelle (Vorbelegung)

2. Diffusion aus erschöpflicher Quelle (Nachdiffusion):

Für die Diffusion aus erschöpflicher Quelle wird angenommen, daß an der Substratoberfläche ein dünner Film von Dotieratomen existiert. Im weiteren Verlauf des Prozesses diffundieren diese Dotieratome in das Silizium hinein. Naturgemäß nimmt die Oberflächenkonzentration mit zunehmender Diffusionsdauer ab. Diese zweite Form der Diffusion wird in oxidierender Atmosphäre durchgeführt, so daß sich ein dünner Oxidfilm an der Substratoberfläche bildet, der eine Ausdiffusion in negativer x-Richtung verhindert. Bezeichnet man die Schichtdicke der Dotieratome nach der Eindiffusion als d , so ergeben sich als Anfangsbedingungen $N(x,0)=N_0$ für $0 \leq x \leq d$ und für $x > d$ $N(x,0)=0$. An der Substratoberfläche $x=0$ soll kein Fluß stattfinden, daraus folgt als Randbedingung:

$$\frac{\partial N(0, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{Gl. 2-10}$$

Die Diffusionsgleichung Gl. 2-7 läßt sich mit den gegebenen Bedingungen nicht analytisch lösen. Unter der Voraussetzung, daß die Diffusionslänge $2\sqrt{D_1 \cdot t_1}$ bei der Vorbelegung klein gegenüber der Diffusionslänge $2\sqrt{D_2 \cdot t_2}$ bei der Eindiffusion ist, kann die Konzentrationsverteilung der Vorbelegung als Delta-Funktion angenähert werden. Damit ergibt sich als Lösung die Gauß-Verteilung zu:

$$N(x, t_2) = \frac{S}{\pi \sqrt{D_2 \cdot t_2}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D_2 \cdot t_2}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

Hierbei entspricht S der konstanten Konzentrationsverteilung, der durch die Vorbeleugung eingebrachten Störstellen im oberflächennahen Bereich des Substrates.

$$S = \int_0^{\infty} N(x, 0) dx = 2 \cdot N_0 \sqrt{\frac{D_1 \cdot t_1}{\pi}} \quad \text{Gl. 2-12}$$

Als Lösung für das Konzentrationsprofil bei der Eindiffusion ergibt sich folgende Gleichung:

$$N(x, t_2) = \frac{2 \cdot N_0}{\pi} \sqrt{\frac{D_1 \cdot t_1}{D_2 \cdot t_2}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D_2 \cdot t_2}} \quad \text{Gl. 2-13}$$

In Abbildung 2.13 wird das Konzentrationsprofil nach der Eindiffusion mit $\sqrt{D_2 \cdot t_2}$ als Parameter dargestellt. Man erkennt, daß entsprechend der Randbedingung Gl. 2-10 die Neigung für $x = 0$ verschwindet. Weiterhin breitet sich mit zunehmender Eindiffusionszeit t_2 das Dotierprofil in den Halbleiter aus, während die Oberflächenkonzentration zugleich abnimmt.

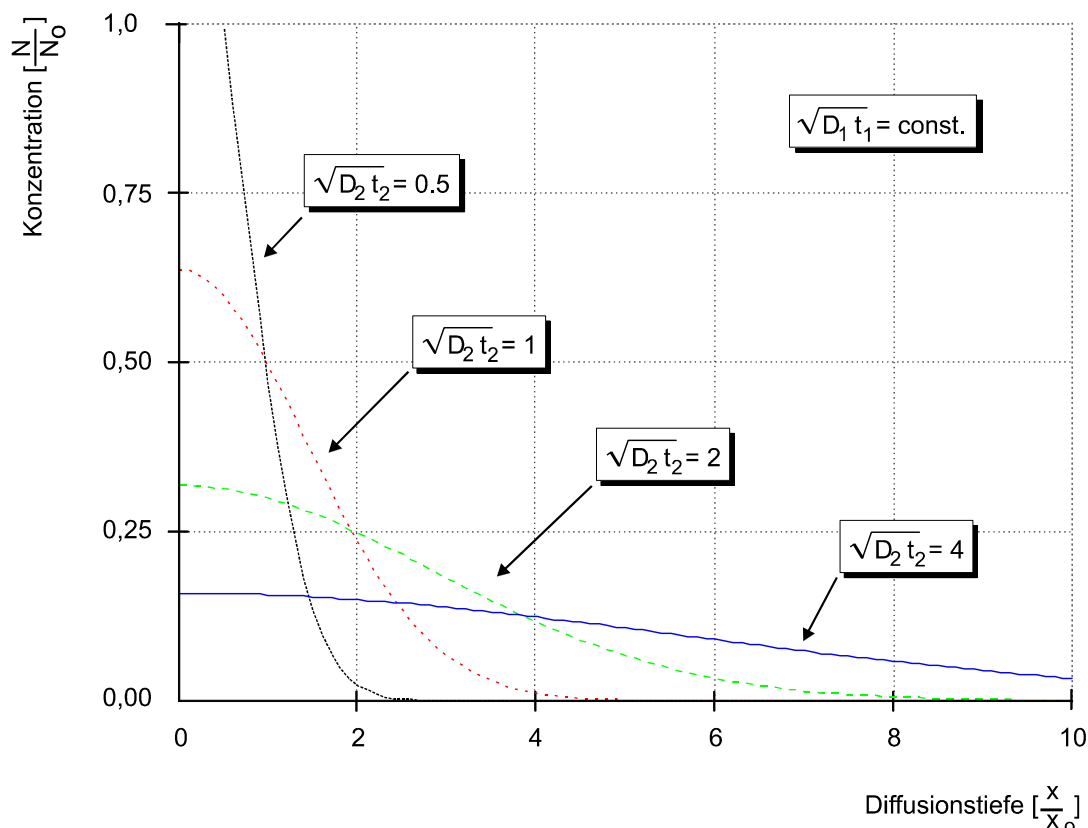


Abb. 2.13 Diffusionsprofil bei Diffusion aus erschöpflicher Quelle. Die Gaußprofile sind für unterschiedliche Diffusionsparameter über der normierten Tiefe aufgetragen

Der Schichtwiderstand R_S drückt den Widerstandswert eines quadratisch eindiffundierten Bereichs der Tiefe x aus.

$$R_S = \frac{\rho}{x} \quad \text{Gl. 2-14}$$

In Gleichung 2-14 wird mit ρ der spezifische Widerstand bezeichnet, der von der Oberflächenkonzentration N_0 abhängig ist. Der Zusammenhang zwischen ρ und N_0 wird durch die Irvin-Kurven oder das Rechenverfahren in DIN 50444 beschrieben [Din84]. Aus Gleichung 2-13 ergibt sich die Tiefe des pn-Übergangs x zu:

$$x = \sqrt{4 \cdot D_2 \cdot t_2 \cdot \ln \left(\frac{2N_0}{\pi \cdot N_B} \cdot \sqrt{\frac{D_1 \cdot t_1}{D_2 \cdot t_2}} \right)} \quad \text{Gl. 2-15}$$

Setzt man den Diffusionskoeffizienten $D_1=D_2=10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ und legt eine Hintergrundkonzentration von $N_B=5 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ zugrunde, so erhält man nach Gleichung 2-15 die Tiefe des pn-Übergangs, bei einer Vorbelegungszeit von 20 Minuten und einer Nachdiffusionszeit von 110 Minuten, zu $x = 1,4 \mu\text{m}$. Abbildung 2-14 zeigt den Konzentrationsverlauf eines entsprechend bei 950°C n-dotierten Siliziumsubstrates. Die Oberflächenkonzentration N_0 liegt bei $2 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$, der tatsächliche pn-Übergang befindet sich in einer Tiefe von $1,6 \mu\text{m}$. Der Schichtwiderstand ergibt sich zu $3,8 \text{ Ohm}$. Damit lässt sich der Widerstandswert R einer eindiffundierten Widerstandswanne mit den Abmessungen Breite b und Länge l wie folgt bestimmen:

$$R = R_S \cdot \frac{l}{b} \quad \text{Gl. 2-16}$$

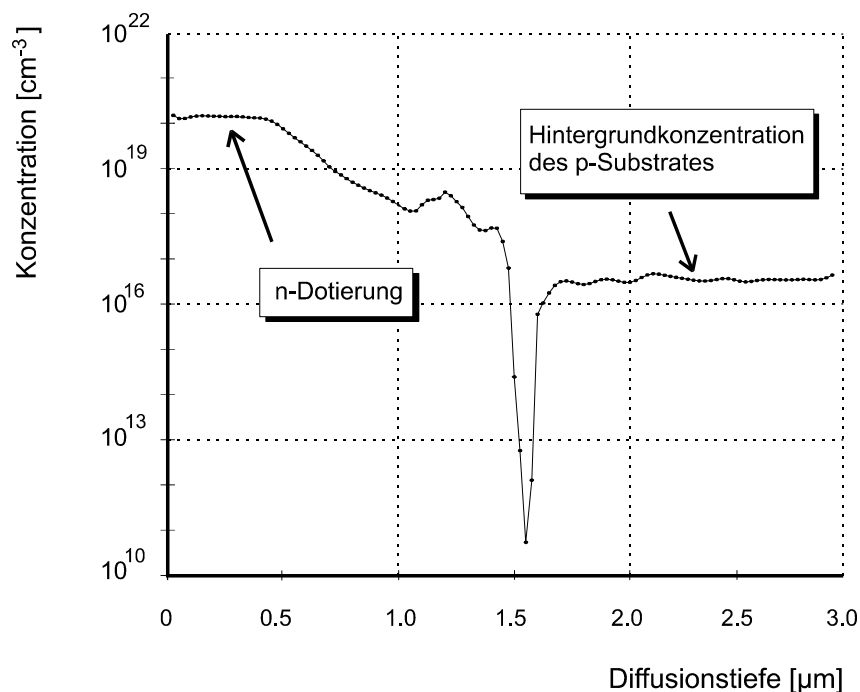


Abb. 2.14 Konzentrationsprofil nach einer n-Diffusion

In Praxis wird das Substrat jedoch auch nach der Diffusion noch weiteren Temperaturschritten ausgesetzt. Im Folgenden soll das Verhalten des pn-Übergangs bei einem anschließenden Oxidationsprozeß dargestellt werden [Kro98].

Die thermische Oxidation findet bei einer Temperatur von 1100 °C statt und soll etwa 90 Minuten dauern. Abbildung 2.15 zeigt den am Spreading Resistance Meßgerät aufgenommenen Widerstandsverlauf. Man erkennt, daß der Prozeß der thermischen Oxidation einen großen Einfluß auf das Diffusionsprofil hat. Der pn-Übergang ist in eine Tiefe von 4,2 µm gewandert, der Schichtwiderstand beträgt nur noch 2,3 Ohm. Das Ergebnis läßt sich damit erklären, daß der Diffusionskoeffizient für Phosphor bei 1100 °C größer als bei 950 °C ist. Gleichzeitig nimmt der Schichtwiderstand ab, da die Anzahl der Dotieratome jetzt über eine größere Fläche verteilt werden, die Anzahl jedoch gleich bleibt.

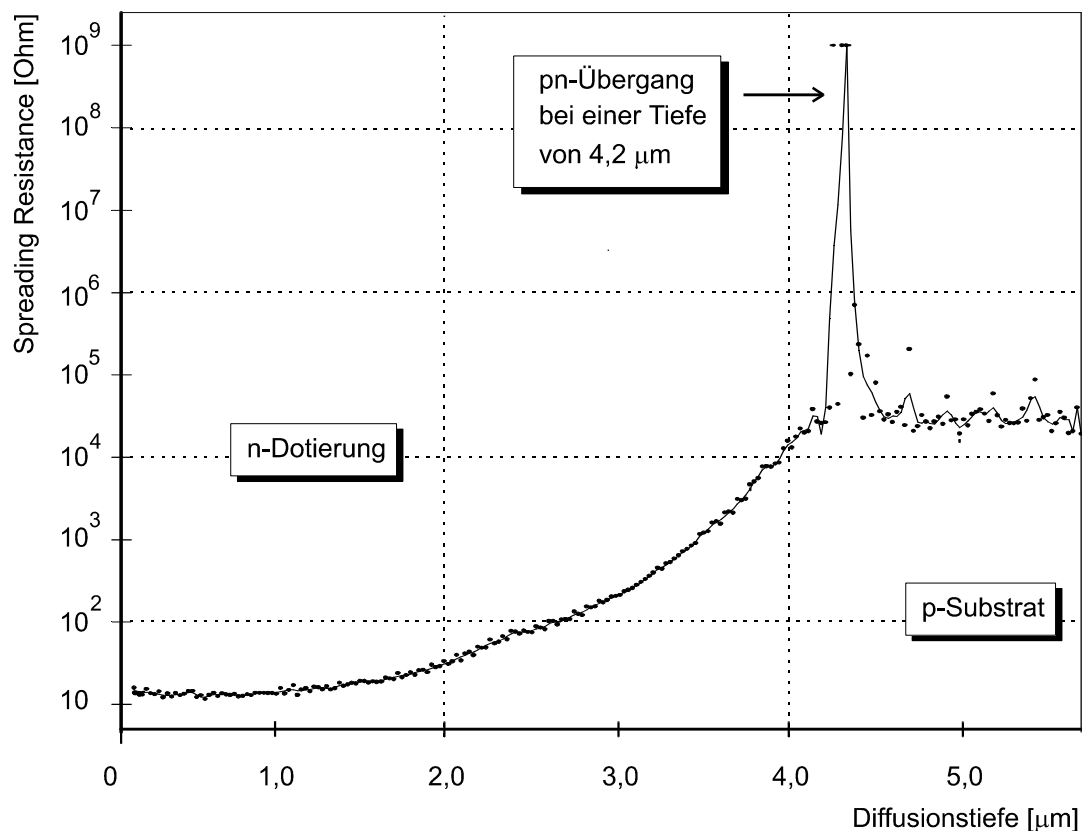
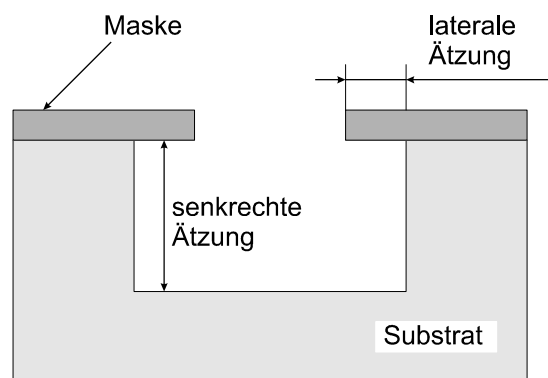


Abb. 2.15 Spreading-Resistance Scan nach einer n-Diffusion mit anschließendem Oxidationsprozeß

Beim reaktiven Ionenätzen ist es möglich, das Plasma mit einem Ätzmittel für das Substrat und mit einem Passivator, der das Ätzen an den Seitenwänden der Struktur verhindert, zu versorgen. Stehen diese beiden Prozesse des Ätzens und des Passivierens im richtigen Verhältnis zueinander, können entsprechend Abbildung 2.16 und 2.17 nahezu beliebige Geometrien hergestellt werden [Seib97].

Am Institut für Mikrotechnik steht eine Multiplex-ICP-Plasmaanlage (Inductively Coupled Plasma) der Firma *Surface Technology Systems* zur Verfügung. Durch induktive Einspeisung der Leistung in das Plasma, wird eine hohe Plasmadichte bei geringem Druck erzeugt. Ein veränderliches axiales Magnetfeld schließt dabei den Plasmastrom ein, so daß Verunreinigungen durch Reaktionen mit der Kammerwand vermieden werden und ein sehr gleichförmiges Plasma entsteht.

Das Verhältnis der senkrechten (V_s) zur lateralen (V_l) Ätzrate wird entsprechend Abbildung 2.18 als Anisotropie bezeichnet. Für einen isotropen Ätzprozeß ist dabei nach Gleichung 2-17 die Anisotropie $A=0$, für einen anisotropen Prozeß gilt $0 < A < 1$, wobei für $A=1$ keine Unterätzung der Maskierschicht auftritt.



$$A = 1 - \frac{V_l}{V_s}$$

Gl. 2-17

Abb. 2.18 Anisotropie

Beim reaktiven Ionenätzen kann die hohe Anisotropie entweder durch Verringerung der Reaktionswahrscheinlichkeit an der Strukturseitenwand z. B. durch Kühlung, oder durch eine an die Seitenwand aufgebrachte Passivierungsschicht erreicht werden [Bha95]. Im Folgenden „ $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ - Prozeß“ wird die hohe Anisotropie durch Umschalten zwischen einem Ätzschritt mittels SF_6 und einem Passivierungsschritt mit C_4F_8 erreicht. Die Gleichungen 2-18 bis 2-21 beschreiben entsprechend Abbildung 2.19 den Ätzschritt, wohingegen die Passivierung durch die Gleichungen 2-22 und 2-23 beschrieben wird. Als Maskierschicht wird eine 2 μm dicke Fotolackschicht (maP 215S) verwendet. Die Ätzrate in der Lackschicht beträgt etwa 2,2 $\mu\text{m}/\text{h}$, wohingegen die mittlere Ätzrate im Silizium bei 250 $\mu\text{m}/\text{h}$ liegt.

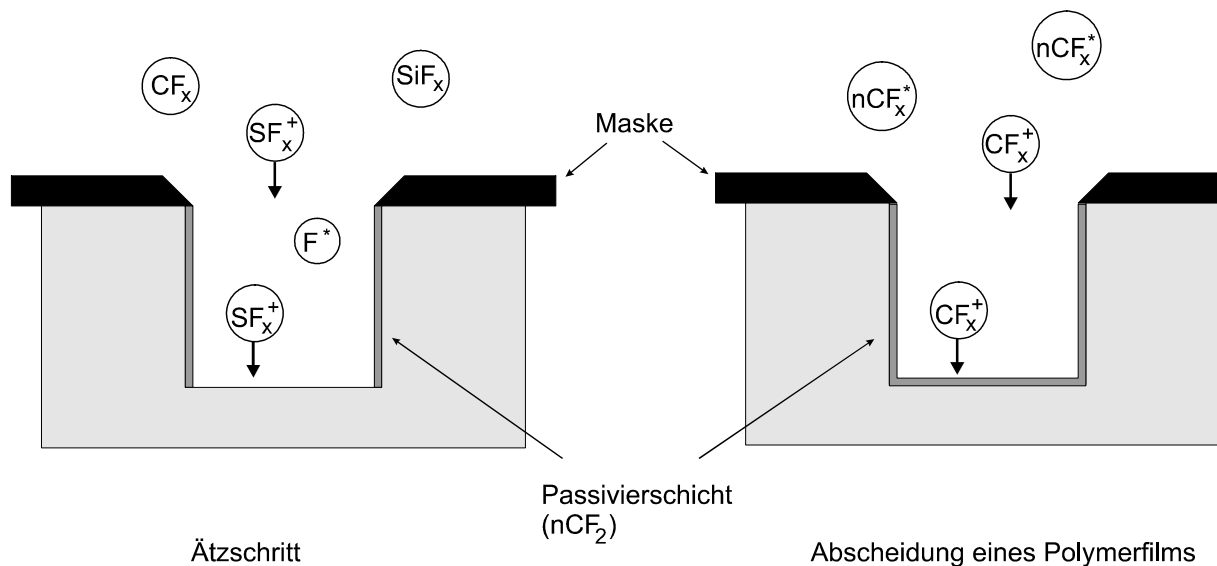


Abb. 2.19 Durch Umschalten zwischen Ätz- und Passivierschritt können bei dem beschriebenen $\text{SF}_6 / \text{C}_4\text{F}_8$ - Prozeß Strukturen mit senkrechten Wänden erzeugt werden [Bha97]



(ad) : Adsorption an der Oberfläche

(g) : gasförmiges Reaktionsprodukt

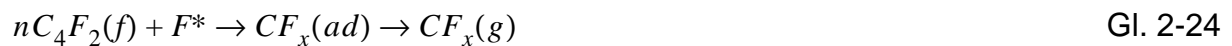
(f) : Filmbildung auf der Substratoberfläche

Gleichung 2-18 zeigt die Bildung von Ionen und freien Radikalen im Plasma. Das freie Radikal lagert sich dann entsprechend Gleichung 2-19 an der Siliziumoberfläche an. Gleichung 2-20 beschreibt die eigentliche Reaktion an der Siliziumoberfläche, während in Gleichung 2-21 die Ablösung des gasförmigen Reaktionsproduktes dargestellt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht hauptsächlich SiF_4 , das bei Raumtemperatur gasförmig ist.

Im zweiten Schritt wird ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche abgeschieden. Dazu wird das Prozeßgas im Plasma entsprechend Gleichung 2-22 dissoziiert.



Das $C_4F_8(f)$ lagert sich nun auf der im Ätzschritt freigelegten Siliziumschicht sowie auf der Maskierschicht ab. Durch erneutes Umschalten der Gasflüsse läuft die Reaktion jetzt wieder entsprechend der Gleichungen 2-18 bis 2-21 ab. Das SF_6 zerfällt wie in Gleichung 2-18, jedoch müssen die Fluorradikale nun zunächst den Polymerfilm entfernen.



Hierfür ist aber der direkte Einfall der Ionen aus dem Plasma erforderlich. Daher wird die Passivierungsschicht vorwiegend am Boden des Grabens entfernt [Bha97]. Um ein möglichst gutes Ätzergebnis zu erreichen, sollten die Ionen möglichst senkrecht eintreffen, da sie sonst bei tiefen Gräben auch auf die Seitenwände treffen und dort die Passivierungsschicht entfernen würden. Je dicker die Resistschicht ist und je senkrechter deren Wände sind, desto eher werden schräg einfallende Ionen schon vom Resist ausgeblendet. Abbildung 2.20 zeigt Riefen, die durch das Umschalten zwischen Ätzschritt und Passivierungsschritt zustande kommen.

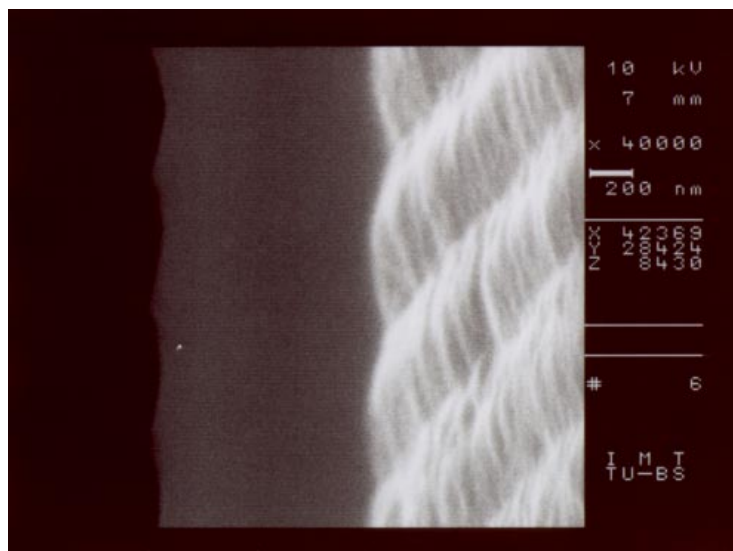


Abb. 2.20 An den senkrechten Seitenwänden der 1 μm breiten Struktur sind deutlich die Riefen zu erkennen, die durch das Umschalten zwischen Ätz- und Passivierungsschritt zustande gekommen sind.

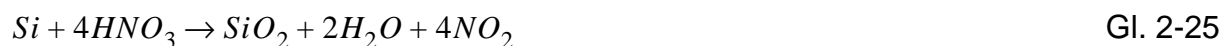
2.7 Naßchemische Ätztechnik

Während bei der Planartechnik zur Herstellung integrierter Schaltungen nur die oberflächennahen Bereiche des Siliziumsubstrates bis zu einer maximalen Tiefe von einigen Mikrometern strukturiert werden, wird das Substrat für mikromechanische Bauelemente unter Umständen über die gesamte Scheibendicke hinweg bearbeitet. Hierfür wurden verschiedene Naßätztechniken entwickelt. Es wird zwischen den isotropen Ätzverfahren, die in alle Richtungen gleichmäßig wirken, und den anisotropen Ätzverfahren unterschieden. Die anisotropen Ätzverfahren, bei denen die Ätzrate eine deutliche Abhängigkeit von der Kristallrichtung des einkristallinen Silizium aufweist, gehören zu den grundlegenden Technologien in der Mikrotechnik. Im Gegensatz zur Trockenätztechnik ist der gerätetechnische Aufwand bei der naßchemischen Ätztechnik geringer, so daß die entstehenden Prozeßkosten deutlich niedriger ausfallen.

2.7.1 Isotrope Ätzverfahren

Bei Isotropen Ätzverfahren ist die Ätzrichtung unabhängig von der Kristallrichtung des Siliziums. Ihr Einsatzgebiet liegt überall dort, wo runde Strukturen oder Gebilde mit beliebigen Winkeln zu den Gitterachsen des Siliziums gefordert sind [Bog67].

Die gebräuchlichsten isotropen Ätzlösungen sind Mischungen aus Salpeter-, Fluß- und Essigsäure (HNA-Lösungen). Hierbei übernimmt die Salpetersäure (HNO_3) die Rolle des Oxidanten, die Flußsäure (HF) die des Oxidlösers. Zusätzlich zu diesen beiden Hauptkomponenten kann Essigsäure (CH_3COOH) als Verdünnungsmittel beigegeben werden. Die Reaktion läuft dann in zwei Schritten ab. Im ersten Schritt wird das Silizium durch HNO_3 zu SiO_2 oxidiert. Dieses Oxid wird im zweiten Schritt durch die Flußsäure abgelöst [Gös98]:



Die Reaktion kann durch Zugabe von Verdünnungsmittel verlangsamt werden. Wenn durch schnelles Rühren nitrose Gase ausgetrieben und auf Grund einer zu starken Verdünnung nicht genügend nachgebildet werden können, kommt die Reaktion zum Stillstand. Ohne Rühren wird die Oberfläche matt und ungleichmäßig. Bei Raumtemperatur wird eine Ätzrate von ca. 1 μm pro Minute erreicht. Die genaue Zusammensetzung der Ätzlösung ist Tabelle 2.2 zu entnehmen. Durch den hohen Flußsäureanteil besitzen isotrope Ätzlösungen eine recht hohe Ätzrate für SiO_2 , wodurch Oxid als Maskierschicht nur eingeschränkt verwendet werden kann. Ein 500 nm dickes thermisches Oxid hält der Ätzlösung etwa 5 Minuten stand, womit eine Ätztiefe von ca. 15 μm erreicht werden kann. Sehr viel bessere Ergebnisse werden mit einer Maskierschicht aus Chrom und Gold erzielt. Hierbei tritt das Chrom als Haftvermittler für die 220 nm dicke Goldschicht auf. Abbildung 2.21 zeigt eine kreisförmige Maskierung aus Chrom / Gold

die bereits $40\text{ }\mu\text{m}$ weit unterätzt ist, während Abbildung 2.22 die Struktur nach Entfernen der Maskierschicht zeigt. Die erreichte Oberflächenrauigkeit liegt bei dieser, auch als Planätze bezeichneten Ätzlösung, bei etwa $\pm 10\text{ nm}$.

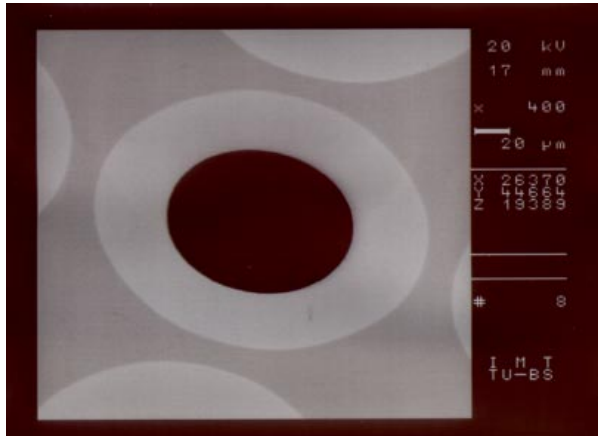


Abb. 2.21: Isotrop geätzte Struktur in Silizium. Die Unterätzung der Maskierschicht ist deutlich zu erkennen

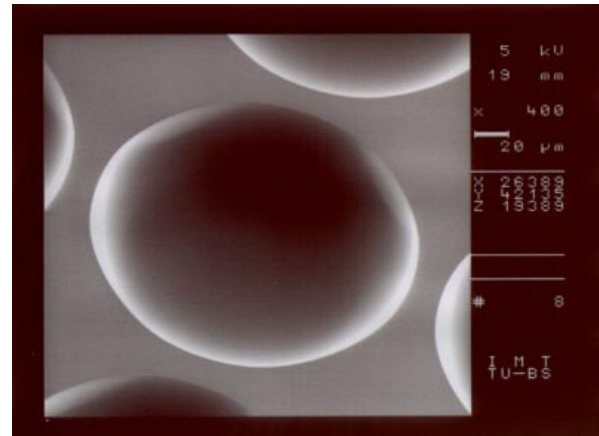


Abb. 2.22: Isotrop geätzte Struktur nach Entfernung der Maskierschicht

Neben dem isotropen Ätzen von Silizium gibt es noch eine ganze Reihe weitere naß-chemischer Verfahren, die in ihrer Ätzwirkung richtungsunabhängig sind (Tabelle 2.2). In Abbildung 2.23 wird die Unterätzung einer Fotolackschicht in Siliziumoxid gezeigt. Man erkennt, daß die Maskierschicht um 500 nm seitlich unterätzt wurde. Das Maskenmaß muß dabei um den Betrag der Unterätzung in Abhängigkeit von der geätzten Schichtdicke verändert werden. Sobald die Unterätzung in die Größenordnung der abzubildenden Strukturen kommt, nimmt die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit bei der Übertragung ab. Ab einer Strukturbreite von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ werden dann anisotrope Ätzverfahren, wie z.B. auch das Trockenätzen eingesetzt.

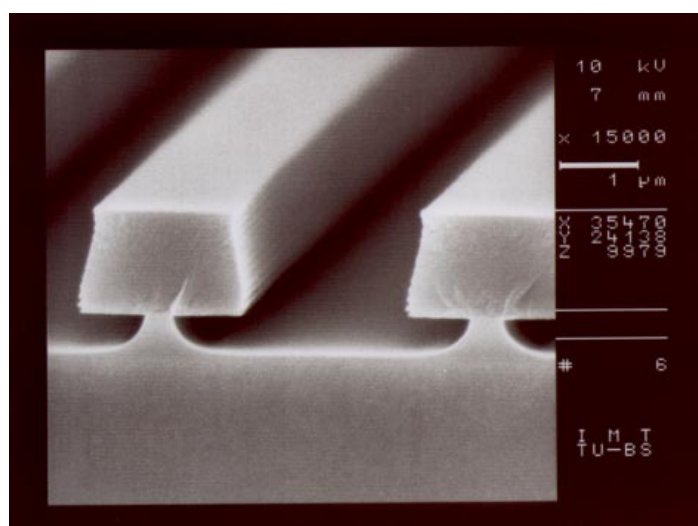


Abb. 2.23 Eine mit Fotolack maskierte, 500 nm dicke Oxidschicht ist mittels gepufferter Flußsäure isotrop geätzt worden

zu ätzendes Material	Ätzlösung	Ätzrate	Maskierung
Silizium (Si)	48 ml HNO ₃ 69%ig 10 ml HF 40%ig 42 ml CH ₃ COOH 100%ig 0,1g I ₂ Raumtemperatur	1 µm/min	Cr / Au
PECVD-Oxid (SiO ₂)	NH ₄ F-Ätzmischung 1:2 mit DI-Wasser verdünnt 1-2 Tropfen Netzmittel Raumtemperatur	100 nm/min	maP 215S (Fotolack)
PECVD-Nitrid (Si ₃ N ₄)	H ₃ PO ₄ 85%ig bei 180°C	8 nm/min	SiO ₂
LPCVD-Nitrid (Si ₃ N ₄)	H ₃ PO ₄ 85%ig bei 180°C	3 nm/min	SiO ₂
therm. Oxid (SiO ₂)	NH ₄ F-Ätzmischung 1-2 Tropfen Netzmittel Raumtemperatur	70 nm/min	ma P215S (Fotolack)
Pyrex	30 ml HF 40%ig 45 ml DI-Wasser 100 ml H ₃ PO ₄ 85%ig Raumtemperatur	40 µm/min	Cr / Au
Aluminium (Al)	160 ml H ₃ PO ₄ 85%ig 8 ml HNO ₃ 69%ig 32 ml H ₂ O 1-2 Tropfen Netzmittel auf 35°C temperieren	100 nm/min	maP 215S (Fotolack)
Gold (Au)	12 g I ₂ 24 g KI 240 ml H ₂ O 1-2 Tropfen Netzmittel Raumtemperatur	200 nm/min	maP 215S (Fotolack)

Tab. 2.2 Isotrope Ätzlösungen für unterschiedliche Materialien

zu ätzendes Material	Ätzlösung	Ätzrate	Maskierung
Chrom (Cr)	51 g $[(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ Ammoniumcernitrat 27 ml HClO_4 70%ig Perchlorsäure 297 ml H_2O 1-2 Tropfen Netzmittel Raumtemperatur	50 nm/min	maP 215S (Fotolack)
Titan (Ti)	48 ml HNO_3 69%ig 10 ml HF 40%ig 128 ml H_2O 1-2 Tropfen Netzmittel Raumtemperatur	10 nm/s	maP 215S (Fotolack)

Tab. 2.2 Isotrope Ätzlösungen für unterschiedliche Materialien

2.7.2 Anisotropes Ätzen von Silizium

Anisotrope Ätzverfahren weisen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Kristallrichtung des Siliziums auf. Der größte Teil der mikromechanischen Bauelemente ist mit ihrer Hilfe hergestellt worden [Heu91]. Alle bekannten anisotropen Ätzlösungen für Silizium sind basisch. Eine besonders starke Verbreitung hat in den letzten Jahren Kaliumhydroxid (KOH) gewonnen und damit die nur schwer handhabbaren Lösungen wie Ethylendiamin-Pyrocatechol (EDP) verdrängt. Als Ätzapparatur eignet sich ein doppelwandiges, öltemperiertes Ätzgefäß mit einer exakten Thermostatisierung. Um eine möglichst konstante Zusammensetzung der Ätzlösung zu gewährleisten, muß ein Rücklaufkühler verwendet werden, in dem die aufsteigenden Dämpfe kondensieren und entstehender Wasserstoff entweicht [Han97].

2.7.2.1 Kristallographie

Der Kristall ist eine Erscheinungsform des Festkörpers und entsteht durch unendliche, regelmäßige Wiederholung von Struktureinheiten im dreidimensionalen Raum. Die Struktureinheiten können dabei aus einzelnen Atomen oder auch komplexen Makromolekülen bestehen. Im Weiteren soll von folgenden beiden Vereinfachungen ausgegangen werden. Der Kristall ist unendlich ausgedehnt, so daß Randeffekte nicht berücksichtigt werden müssen. Des Weiteren soll die Größe einer Struktureinheit auf einen Punkt reduziert werden, so daß man eine Abstraktion des Kristalls erhält, welche Gitter genannt wird. Für jedes Gitter kann ein Koordinatensystem aufgebaut werden, dessen Achsen parallel zu den Gittervektoren a_1 , a_2 , a_3 verlaufen. Da sowohl hinsichtlich der Länge der Vektoren als auch der eingeschlossenen Winkel keine natürlichen Einschränkungen bestehen, ist die Zahl der möglichen Gitter unbegrenzt. Teilt man die

Gitter in Gruppen ein, die hinsichtlich der Symmetrioperationen invariant sind, so erhält man nach Bravais 14 mögliche unterschiedliche Gittertypen. Für die Mikrotechnik interessante Materialien, wie Silizium kristallisieren kubisch, so daß sich im Folgenden auf kubische Gittertypen bezogen werden soll [Men93].

Für eine eindeutige Bezeichnung von Ebenen im Kristall werden die Millerschen Indizes verwendet, die sich nach folgender Vorschrift berechnen lassen:

- Man bestimmt die Schnittpunkte der Ebene mit den Achsen a_1 , a_2 , a_3 und drückt das Ergebnis in Einheiten der Gitterparameter aus.
- Dann werden die Kehrwerte dieser Zahlen gebildet und das Ergebnis in Klammern gesetzt (hkl), dies wird als Indizierung der Ebene bezeichnet. Erhält man keine kleinen, ganzen Zahlen so werden die Zahlentripel mit dem kleinsten gemeinsamen Nenner multipliziert.

Abbildung 2.24 zeigt als Beispiel der Indizierung die drei Hauptebenen im kubischen Kristall. Liegt der Schnittpunkt einer Ebene im Unendlichen, so wird der dazugehörige Index zu Null. Schneidet die Ebene eine Achse im Negativen, ist auch der zugehörige Index negativ, was durch ein Minuszeichen über dem Index angezeigt wird. Im kubischen Kristall steht die Richtung $[hkl]$ immer senkrecht auf der Ebene (hkl) mit den selben Indizes, dies gilt jedoch nicht allgemein für andere Kristallsysteme.

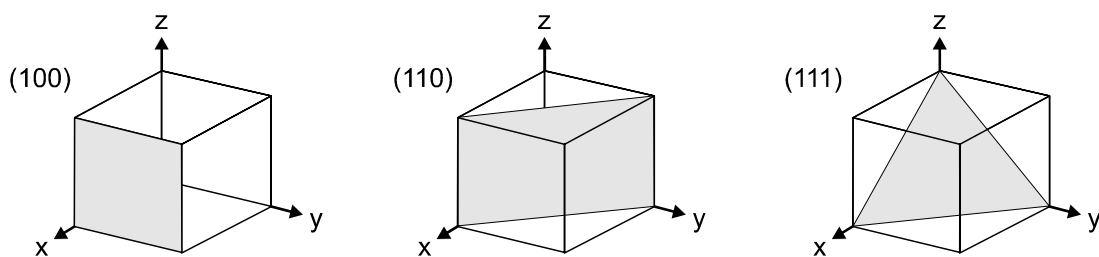


Abb. 2.24 Die drei Hauptebenen im kubischen Kristallsystem

2.7.2.2 Gitterebenen im Silizium

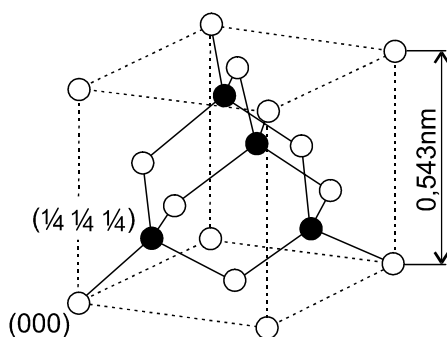


Abb. 2.25 Tetraedische Bindung im Silizium-Kristall

Silizium kristallisiert wie Diamant im kubisch flächenzentrierten Gitter. Die Gitterkonstante beträgt 0.543 nm. Abbildung 2.25 zeigt die tetraedische Bindung, bei der jedes Siliziumatom von vier nächsten Nachbarn umgeben ist [Büt91]. Für mikromechanische Anwendungen ist die Oberfläche der Siliziumsubstrate meist in $[100]$ Richtung orientiert. In Sonderfällen werden auch $[110]$ und vereinzelt $[111]$ orientierte Substrate einge-

setzt. Sie unterscheiden sich in ihren mechanischen Eigenschaften, insbesondere aber in ihrem unterschiedlichen Ätzverhalten. So besitzen (111) - Kristalloberflächen nur eine freie Bindung pro Atom, (110)- sowie (100) Oberflächen dagegen zwei. Dies hat zur Folge, daß ein höherer Energieaufwand nötig ist, um Siliziumatome von einer (111)-Ebene zu lösen, als es bei (100) bzw. (110)-Oberflächen der Fall ist. Von den Hauptkristallebenen weisen die (110)-Oberflächen mit einer Ätzrate von 67 µm/h (30% KOH, 70 °C) die höchsten Ätzraten auf, gefolgt von den (100)-Oberflächen mit 35 µm/h (30% KOH, 70 °C). Die Ätzrate der (111)-Kristallebenen liegt dagegen mit 0,6 µm/h (30% KOH, 70 °C) deutlich niedriger, so daß diese Ebenen als ätzbegrenzend angesehen werden können.

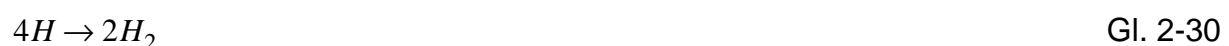
2.7.2.3 Mechanismus des Siliziumätzens

Das in [Heu91] beschriebene Modell zum Ätzen von Silizium mittels KOH geht von folgendem Reaktionsablauf aus:

Beim Ätzzvorgang reagieren zunächst zwei Hydroxylionen mit einem Siliziumatom, wobei vier Elektronen abgegeben werden:



Der in diesem Schritt entstehende Siliziumkomplex ist bereits vom Kristallverband isoliert, wird jedoch auf Grund seiner positiven Ladung noch an die Oberfläche adsorbiert. Die freien Elektronen reagieren mit den Wassermolekülen, die darauf in Wasserstoff und Hydroxylionen zerfallen.

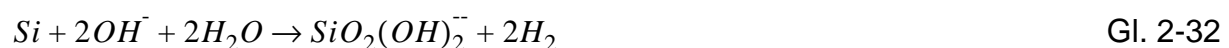


Der sich dabei bildende molekulare Wasserstoff ist flüchtig und verursacht die zu beobachtende Blasenbildung an der Substratoberfläche.

Die in Gleichung 2-27 entstandenen Siliziumkomplexe reagieren weiter mit den Hydroxylionen zu negativ geladenen $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{--}$ -Komplexen, welche in alkalischen Medien löslich sind:



Damit ergibt sich als Gesamtbruttogleichung:



2.7.2.4 Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung im Silizium

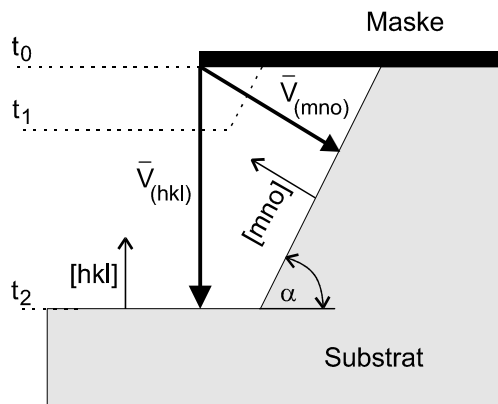


Abb. 2.26 Schematische Darstellung einer Ätzgrube mit den einzelnen, den Kristallebenen zugehörigen Richtungsvektoren

Eine wichtige Kenngröße des Ätzprozesses ist die Ätzrate des bearbeiteten Materials, d.h. die Materialabtragung pro Zeiteinheit. Bei anisotropen Ätzlösungen, die einkristalline Materialien je nach Kristallrichtung unterschiedlich schnell ätzen, kann für jede dieser Richtungen ein Vektor senkrecht auf die zugehörige Ebene des Einkristalls bestimmt werden. Der Betrag dieses Vektors dividiert durch die Gesamtätzzeit ergibt die Ätzrate der betreffenden Kristallebene. Für eine gezielte Ausnutzung der Anisotropie einer Ätzlösung bei definierten Betriebsbedingungen sind die Ätzraten unterschiedlicher Kristallebenen notwendig [Han97].

Abbildung 2.27 zeigt einen (100) orientierten 4"-Wafer mit eingezeichneten Kristallrichtungen, der an einer Seite zur Kennzeichnung über ein Flat verfügt. Die weiteren Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung beziehen sich auf dieses, in der Mikromechanik am häufigsten eingesetzte, Substrat. Als Ätzanlage wird ein doppelwandiger Glasbehälter, in dem 30%ige KOH durch einen beheizten Ölkreislauf auf 70°C temperiert wird, verwendet. Ein teflonbeschichteter Magnetrührer, der von einem äußeren, rotierenden Magnetfeld berührungslos in dem Glasbehälter gedreht wird, sorgt für eine gleichmäßige Temperatur- und Wärmeverteilung, sowie für den Stoffabtransport der Reaktionsprodukte beim Ätzen.

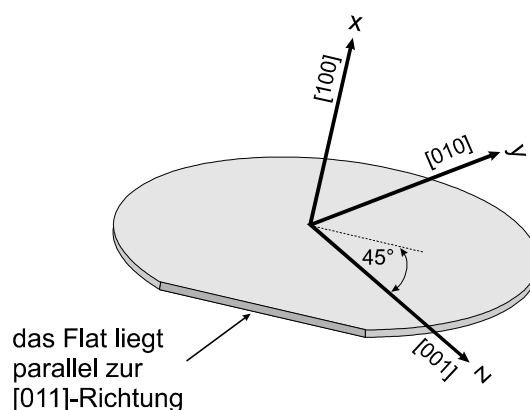


Abb. 2.27 Ausrichtung der Kristallrichtungen bei einem (100) orientierten Wafer

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Bestimmung der Ätzraten ist die „Wagon-Wheel-Methode“ [Haf92]. Sie basiert auf der Maskierung eines Wafers mit einer wagenradähnlichen Struktur. Abbildung 2.28 zeigt die entsprechende Lithographiemaske. Beim anisotropen Ätzen dieser Teststruktur werden die keilförmigen Maskierungsbalken entsprechend ihrer Ausrichtung zu den Kristallgittern im Silizium, verschieden stark seitlich unterätzt. Die unterschiedliche laterale Unterätzung u_i ist dabei ein Maß für die Ätzrate in der entsprechenden Kristallrichtung.

$$R_i = \frac{u_i}{\sin\left(\frac{\alpha_i}{2}\right)} \quad \text{Gl. 2-33}$$

R_i : Abstand zwischen dem Zentrum des Wagenrades und dem Punkt, an dem die vollständige Unterätzung des Balkens i einsetzt.

u_i : Tiefe der seitlichen Unterätzung unter dem Balken i

α_i : Öffnungswinkel des Balkens i

Im Allgemeinen werden nur kleine Öffnungswinkel α_i verwendet, da sich bei größeren Winkeln die von beiden Seiten an der Unterätzung teilnehmenden Ätzfronten von der Kristallrichtung zunehmend unterscheiden. In einem solchen Fall ließe sich die gemessene Länge R_i keiner konkreten Ebene mehr zuordnen und wäre somit unbrauchbar. Damit vereinfacht sich die Gleichung 2-33 zu:

$$R_i = 2 \cdot \frac{u_i}{\alpha_i} \quad \text{Gl. 2-34}$$

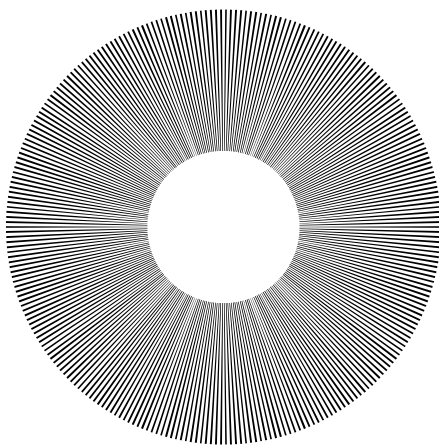


Abb. 2.28 Die Maske, die der Wagon-Wheel-Methode zugrundeliegt, besteht aus einer wagenradähnlichen Anordnung keilförmiger Strukturen

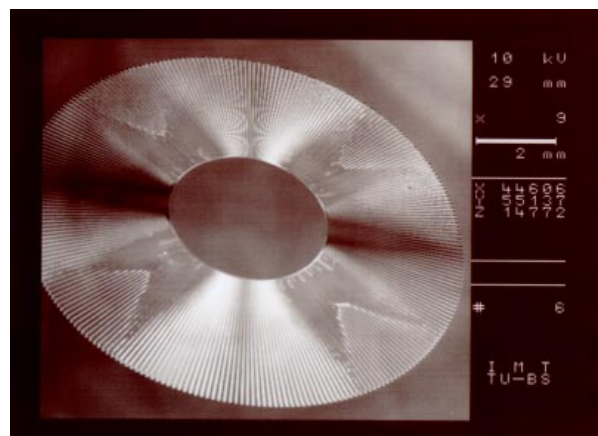


Abb. 2.29 Rasterelektrodenaufnahme einer 23 µm tief geätzten Wagon-Wheel-Struktur

Abbildung 2.29 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer in (100)-Silizium geätzten Wagon-Wheel-Struktur. Die Nitridmaske ist vor der Aufnahme entfernt worden. Um die Unterätzungen von verschieden tief strukturierten Proben vergleichen zu können, wird das Ätzenverhältnis V eingeführt. Es drückt das Verhältnis zwischen der Ebenenätzrate $V_{(xyz)}$ zur Tiefenätzrate $V_{(100)}$ aus.

$$V = \frac{V_{(xyz)}}{V_{(100)}} \quad \text{Gl. 2-34}$$

In Abbildung 2.30 sind die Ätzenverhältnisse in Abhängigkeit des Winkels zum Flat aufgetragen. Wie aus dem Kristallaufbau von Silizium schon zu vermuten war, braucht im Weiteren aus Symmetriegründen nur noch der Bereich zwischen 0° und 45° untersucht werden. Hier zeigt sich, daß bei 45° mit $V=1,0$ ein lokales Minimum, bei 31° mit $V=1,5$ ein Maximum und bei 0 Grad das Ätzenminimum vorliegt.

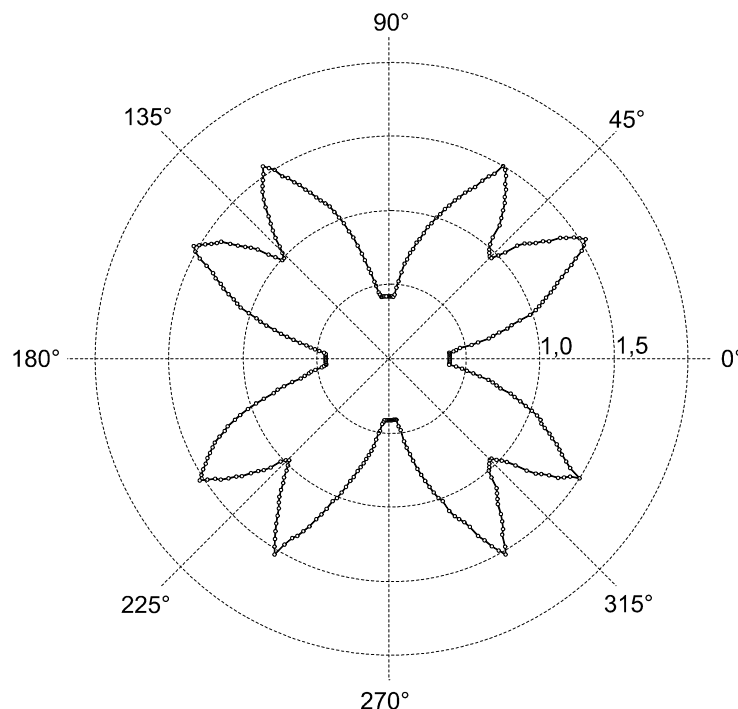


Abb. 2.30 Mit Hilfe der Wagon-Wheel Struktur ermittelte Ätzenverhältnisse für 30%ige KOH bei 70 °C

Als problematisch hat sich bei diesem Verfahren jedoch herausgestellt, daß sich die Ätzenraten der sehr langsam ätzenden Ebenen, wie z.B. (111)-Ebenen, nicht exakt bestimmen lassen. Des Weiteren bildet sich an dem Punkt einsetzender totaler Unterätzung aufgrund der zunehmenden Ätztiefe stets eine steigende Flanke heraus, an deren Knickpunkt man die Messung vornehmen müßte. Da bei einer optischen Vermessung immer direkt von oben auf die Probe gesehen wird, läßt sich dieser Punkt nicht ohne weiteres erkennen. Diese Tatsache wird noch dadurch erschwert, daß bei Verwendung einer starken Mikroskopvergrößerung nicht mehr der gesamte Balken abge-

bildet werden kann und sich somit die Länge R_i nicht bestimmen läßt. In [Gue84] wird dazu ein mehrstufiges Ätzverfahren beschrieben, mit dem diesem Problem Rechnung getragen wird.

Weitere Methoden zur Ätzratenbestimmung werden in [Han97] zusammengefaßt dargestellt. Die bekanntesten sind von C. Ju und P. J. Hesketh, die die Ätzraten mit Hilfe von Siliziumkugeln ermitteln [Ju92], und K. Sato, A. Koide und S. Tanaka, die Halbkugellochprofile einsetzen [Sat89], sowie die 1995 erstmals veröffentlichten Arbeiten von D. Zielke und J. Frühauf, die Siliziumsubstrate mit ringförmiger Maskierung strukturieren [Zie95].

Sowohl zur Ätzratenbestimmung der langsam ätzenden Ebenen, als auch zur Untersuchung des Winkels der Ebenen zur Substratoberfläche wird eine Maske mit 45 Balken, die um je 1 Grad gedreht sind, hergestellt. Die 1 mm x 4 mm großen Strukturen werden für vier Stunden mit KOH geätzt, bevor die Unterätzung u_i der einzelnen Balken mit Hilfe eines Meßmikroskopes bestimmt wird. Abbildung 2.31 zeigt die Ätzraten für verschiedene Winkel, bezogen auf die Tiefenätzrate.

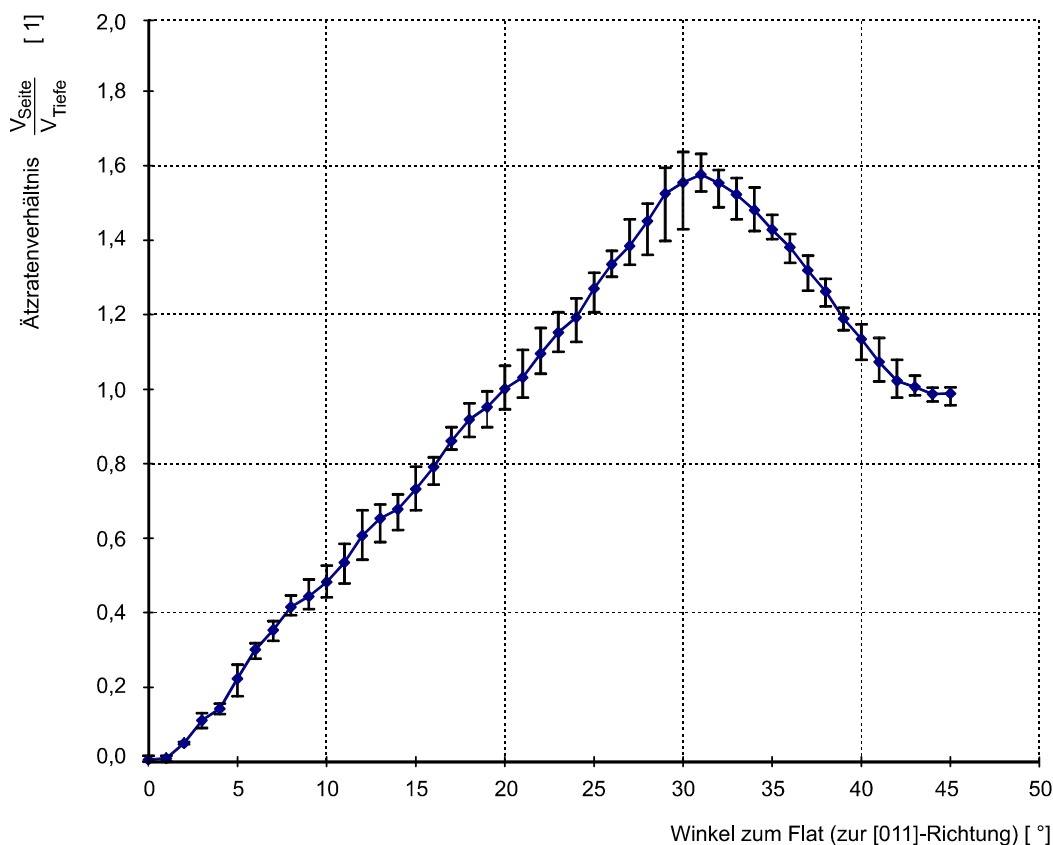


Abb. 2.31 Experimentelles Ätzratenverhältnis für 30%ige KOH bei 70 °C

Die große Streuung der Meßwerte im Bereich zwischen 5° und 30° ist entsprechend Abbildung 2.33 darauf zurückzuführen, daß sich keine bevorzugten Ebenen ausbilden. Die maximale Ätzrate liegt auch nach diesem Verfahren bei einem Winkel von ca. 31° mit einem Ätzratenverhältnis von $V = 1,6$. Abbildung 2.34 zeigt einen Balken nach Entfernung der Maskierschicht bei 31° dessen Ebene einen Winkel von 75° zur Substratoberfläche aufweist. Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 2.35 zeigt, daß es sich hierbei nicht um eine eindeutige Ebene handelt. Die Fläche ist vielmehr aus vielen terrassenartigen Abschnitten zusammengesetzt, die aber zu einer scheinbaren Ebene zusammengefaßt werden sollen. Laut der in Kapitel 2.7.2.1 eingeführten Nomenklatur entspräche die (411)-Ebene mit ihrem Neigungswinkel von $76,36^\circ$ zur Oberfläche und ihrem Drehwinkel von $30,96^\circ$ zum Flat am ehesten dieser Fläche. Eine weitere, für die Mikromechanik interessante Ebene bildet sich unter einem Winkel von 45° zum Flat aus. Hier entspricht die seitliche Unterätzung u_i der Ätztiefe, so daß sich ein Ätzratenverhältnis von $V = 1$ ergibt. Die Ebene steht dabei senkrecht zur Substratoberfläche (Abbildung 2.36). Bei der Vermessung der Unterätzung des zum Flat parallelen Balkens erhält man ein Ätzratenverhältnis von $V = 0,05$, welches für mikromechanische Konstruktionen angenähert zu $V = 0$ gesetzt werden kann. Der Winkel zur Substratoberfläche läßt sich zu 55° bestimmen. Tabelle 2.3 zeigt die gemessenen Winkel im Vergleich zu den mathematisch bestimmten Winkeln einzelner Gitterebenen.

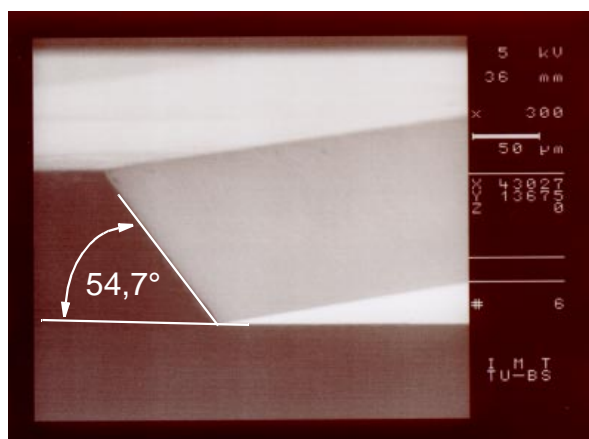


Abb. 2.32 Bei dem um 0° zum Flat gedrehten Balken (parallel zur [011]-Richtung), bildet sich die zur Oberfläche im Winkel von $54,7^\circ$ geneigte (111)-Ebene aus.

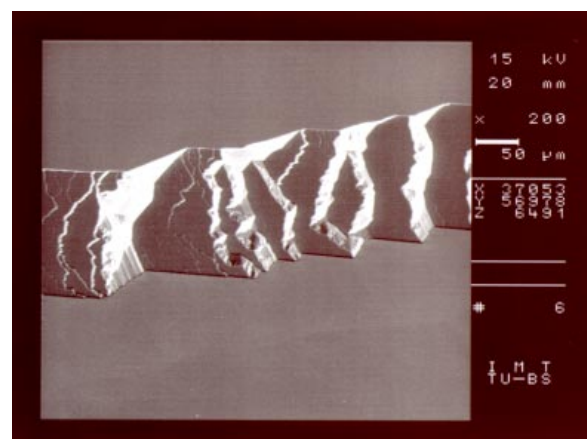


Abb. 2.33 Bei den im Bereich zwischen 5° und 25° zur [011]-Richtung gedrehten Balken entstehen keine klar definierten Ebenen

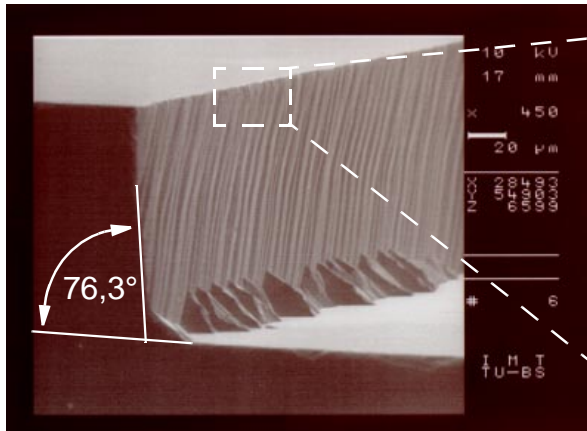


Abb. 2.34 Unter einem Winkel von 31° zur [011]-Richtung bildet sich scheinbar eine weitere Ebene aus

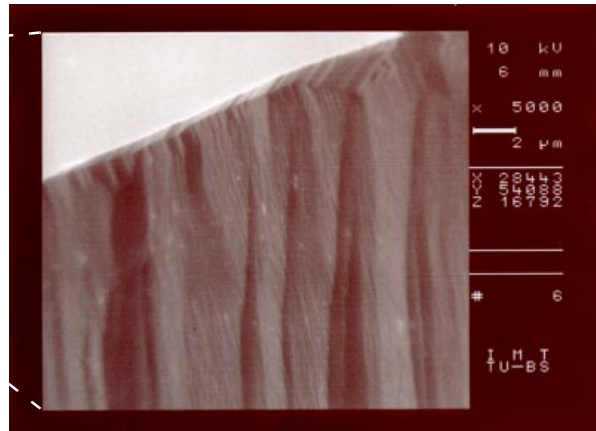


Abb. 2.35 Die Ausschnittsvergrößerung zeigt, daß diese Ebene aus viele terrassenartigen Flächen zusammengesetzt ist

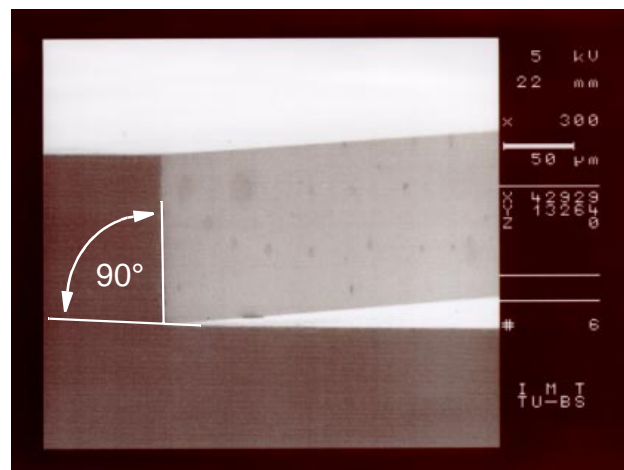


Abb. 2.36 Die Seitenwände der Balken, die unter 45° zum Flat gedreht waren, stehen senkrecht zur Oberfläche

Winkel zwischen Struktur und Flat	Winkel der Ebene zur Oberfläche	theoretischer Winkel	Ätzzratenverhältnis
0°	55°	54.73° für (111)-Ebene	0.05
31°	75°	76.36° für (411)-Ebene	1.4
45°	90°	90.00° für (110)-Ebene	1.0

Tab. 2.3 Unterschiedliche Winkel charakteristischer Ebenen beim Ätzen von (100)-Siliziumwafern

Durch Vergleich mit Ätzergebnissen aus der Literatur [Ley89], [Kis85], [Sei86], [Dor97] läßt sich folgern, daß die Ätzrate und der Winkel der schnellätzten Ebene zur Substratoberfläche von den Parametern Konzentration, Temperatur und Zusammensetzung des Ätzmediums stark abhängig ist. Die in Tabelle 2.3 aufgeführten Werte gelten demnach nur für eine 30 %ige KOH-Lösung bei 70 °C. Da die Oberflächen der anderen Ebenen eine deutliche Schwankung in der Unterätzung, sowie eine zum Teil stark aufgeraute und stufige Oberfläche haben, sollte vom Einsatz dieser Ebenen zur definierten Strukturbegrenzung mikromechanischer Komponenten abgesehen werden.

2.7.3 Entwicklung von Designregeln für Kompensationsstrukturen

Aufgrund der geringen Unterätzrate von Strukturkanten, die parallel zu [011]-Richtungen verlaufen, spielt das orientierungsabhängige Ätzen in der Mikomechanik eine entscheidende Rolle. An den Kanten bilden sich, entsprechend Kapitel 2.7.2.4, Böschungen der nahezu ätzresistenten (111)-Ebenen aus, die von der (100)-Oberfläche in einem Winkel von $54,7^\circ$ abfallen. Diese gewährleisten die Ausbildung von exakten dreidimensionalen Strukturen durch den Ätzprozeß.

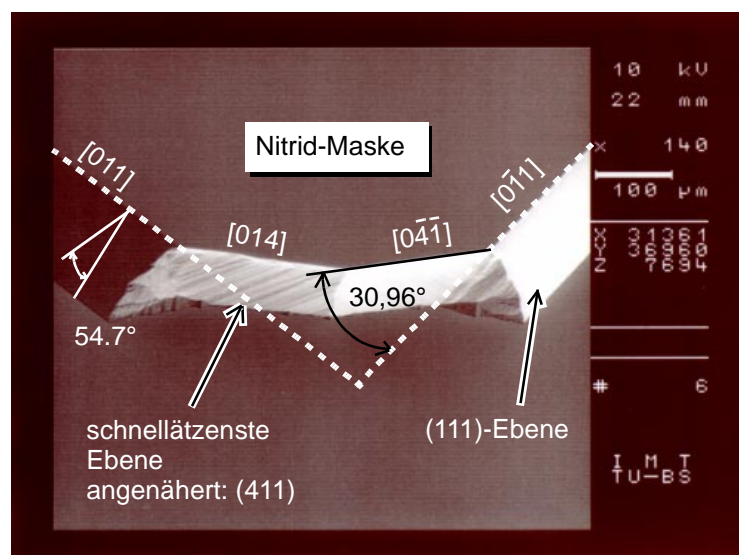


Abb. 2.37 Eine unkomensierte, konvexe 90° Ecke, dessen Seiten parallel zu den $[011]$ -Richtungen verlaufen

An Maskenkanten, die zu den [011]-Richtungen nicht parallel verlaufen, tritt jedoch eine zum Teil erhebliche Unterätzung auf. Dabei werden insbesondere auch solche Maskenecken unterätzt, die entsprechend Abbildung 2.37 von zwei senkrecht aufeinander stehenden [011]-Kanten gebildet werden, wie es beispielsweise bei einer quadratischen Maske der Fall ist (konvexe Ecke). Stark vergrößert zeigt eine solche Ecke einen bogenförmigen Verlauf. In jedem Punkt dieses Bogens besitzt die Unterätzrate einen Wert, der vom Winkel der Tangente in diesem Punkt entsprechen Abbildung 2.31 abhängt. Auf diesem Bogen treten zwei Linienelemente mit der maximalen Unterätzra-

te auf, die bei voranschreitendem Ätzprozeß zunehmend die Berandung des Gebietes unter der Maske bilden und dabei die (111)-Ebenen aufzehren [Die97].

Konkave Ecken werden zunehmend von Flächen mit minimaler Ätzrate, konvexe Ecken dagegen zunehmend von Flächen maximaler Ätzrate begrenzt. Dies hat zur Folge, daß eine beliebig geformte Öffnung in einer Maske beim Ätzen zu einer Vertiefung führt, die im Endstadium von vier (111)-Ebenen, die eine quadratische Pyramide mit der Spitze nach unten bilden, begrenzt wird. In diesem Fall spricht man von einem geometrischen Ätzstopp (Abbildung 2.38), dessen Äztiefe ed von der Maskenöffnung b wie folgt abhängt [Men93]:

$$ed = \frac{b}{\sqrt{2}}$$

Gl. 2-35

Um konvexe Ecken vor dem Ätzangriff so zu schützen, daß sie erhalten bleiben, muß das Maskiergebiet um die zu schützende Ecke erweitert werden. Dieses erweiterte Gebiet sollte so dimensioniert werden, daß die konvexe Ecke nach dem Ätzen bis zur gewünschten Äztiefe vollständig erhalten bleibt. Gleichzeitig muß das zusätzliche Maskiergebiet, welches als Kompensationsstruktur bezeichnet wird, vollständig unterätzt sein.

2.7.3.1 Quadratische Kompensationsstrukturen

Eine der bekanntesten Kompensationsstrukturen ist ein mit dem Mittelpunkt auf der zu schützenden Ecke positioniertes Quadrat. Während des Ätzvorgangs wird dieses Quadrat von seinen drei, dem Ätzmittel ausgesetzten konvexen Ecken unterätzt. Nachdem die Kompensationsstruktur vollständig unterätzt ist, bleibt die gewünschte 90°-Ecke zurück. Zu diesem Zeitpunkt muß der Ätzvorgang beendet werden, wodurch ein direkter Zusammenhang zwischen Äztiefe und Größe der Kompensationsstruktur entsteht. Abbildung 2.39 zeigt eine entspre-

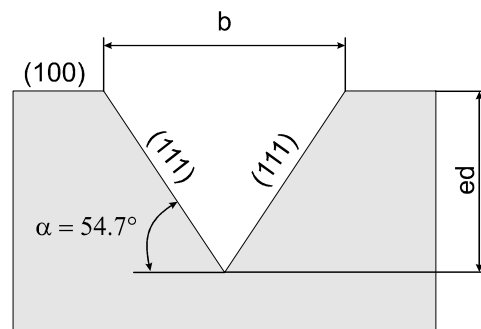


Abb. 2.38 Durch aneinanderstoßen von vier (111)-Ebenen kommt es zum geometrischen Ätzstopp

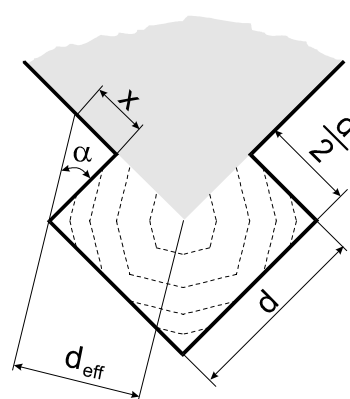


Abb. 2.39 Abmessungen für eine quadratische Kompensationsstruktur

chende quadratische Kompensationsstruktur, in der die einzelnen Phasen der Unterätzung mit gestrichelten Linien eingezeichnet sind. In Kapitel 2.7.2.4 hat sich herausgestellt, daß der Winkel α , der zwischen den Kanten der schnellstätzenden Ebenen und der die Struktur begrenzenden Ebenen $\alpha=30,96^\circ$ beträgt. Darauf aufbauend soll eine Dimensionierungsregel entwickelt werden, die auf geometrischen Überlegungen beruht.

Die Länge d_{eff} ist die Entfernung, die die am schnellsten ätzende Ebene zurücklegen muß, um an den zu schützenden Eckpunkt zu gelangen.

$$x = \tan \alpha \cdot \frac{d}{2} \quad \text{Gl. 2-36}$$

$$d_{eff} = \cos \alpha \cdot \left(\frac{d}{2} + x \right) \quad \text{Gl. 2-37}$$

Damit ergibt sich aus Gl. 2-36 und Gl. 2-37

$$d_{eff} = \frac{d}{2} \cdot (1 + \tan \alpha) \cdot \cos \alpha \quad \text{Gl. 2-38}$$

Mit dem in Kapitel 2.7.2.4 eingeführten Ätzratenverhältnis V folgt mit der Äztiefe ed :

$$V = \frac{V_{Seite}}{V_{Tiefe}} = \frac{d_{eff}}{ed} \quad \text{Gl. 2-39}$$

Mit Hilfe des Additionstheorems:

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cdot \cos \beta + \cos \alpha \cdot \sin \beta \quad \text{Gl. 2-40}$$

ergibt sich die Kantenlänge d der quadratischen Kompensationsstruktur zu:

$$d = \frac{V \cdot ed \cdot \sqrt{2}}{\sin(\alpha + 45)} \quad \text{Gl. 2-41}$$

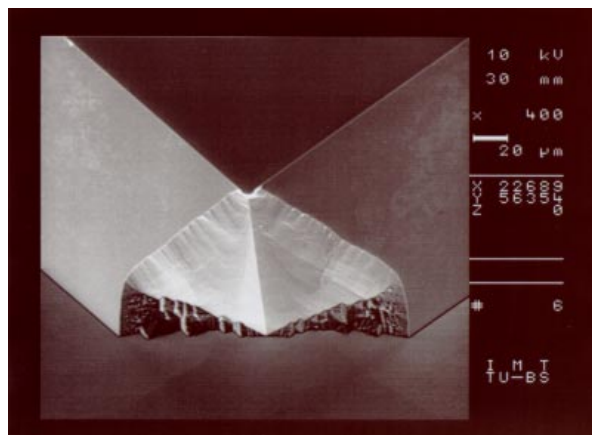


Abb. 2.40 Quadratische Kompensationsstruktur mittig auf die zu schützende Ecke positioniert

Abbildung 2.40 zeigt die REM-Aufnahme einer nach Gl. 2-41 kompensierten konvexen 90°-Ecke bei einer Äztiefe von $ed = 111 \mu\text{m}$. Die Kompensationsstruktur hatte eine Länge von $d = 239 \mu\text{m}$. Man kann deutlich erkennen, daß diese Struktur zu einer vollständigen Kompensation an der Substratoberfläche führt, während es am Fuß der Ecke bereits zu einer Unterätzung gekommen ist.

Alternativ kann das Zentrum der quadratischen Kompensationsstruktur auch aus der Mitte herausgerückt sein. Verschie-

dene Untersuchungen haben gezeigt, daß ein Versatz um $d/3$ nach außen zu guten Ergebnissen führt [Hör95]. Abbildung 2.41 zeigt die entsprechenden Maskenabmessungen. Die sich hieraus ergebende Eckform wird in Abbildung 2.42 gezeigt. Die auftre-

tende Unterätzung ist wesentlich kleiner und die Ecke ausgeprägter. Die Ätztiefe betrug $ed = 98 \mu\text{m}$, die Seitenlänge $d = 220 \mu\text{m}$. In Analogie zu Gleichung 2-44 wird auch hier wieder die Strecke d_{eff} bestimmt, die die am schnellsten ätzende Ebene zurücklegen muß, um zu dem zu schützenden Eckpunkt zu gelangen.

$$x = \frac{d}{3 \cdot \tan \alpha} \quad \text{Gl. 2-42}$$

$$d_{\text{eff}} = \sin \alpha \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot d + x \right) \quad \text{Gl. 2-43}$$

Damit ergibt sich d_{eff} zu:

$$d_{\text{eff}} = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \sin \alpha + \frac{d}{3} \cdot \cos \alpha \quad \text{Gl. 2-44}$$

Mit dem Ätzratenverhältnis V nach Gleichung 2-34 folgt für die Seitenlänge d der Kompensationsstruktur:

$$d = \frac{3 \cdot V \cdot ed}{2 \cdot \sin \alpha + \cos \alpha} \quad \text{Gl. 2-45}$$

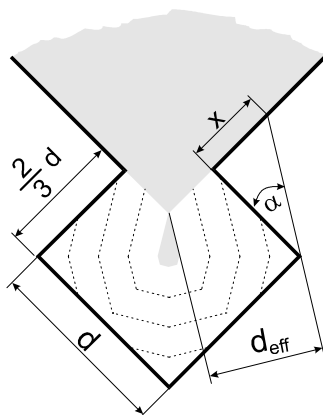


Abb. 2.41 Abmessungen für eine quadratische Kompensationsstruktur die um $d/3$ aus der Mitte herausgerückt ist

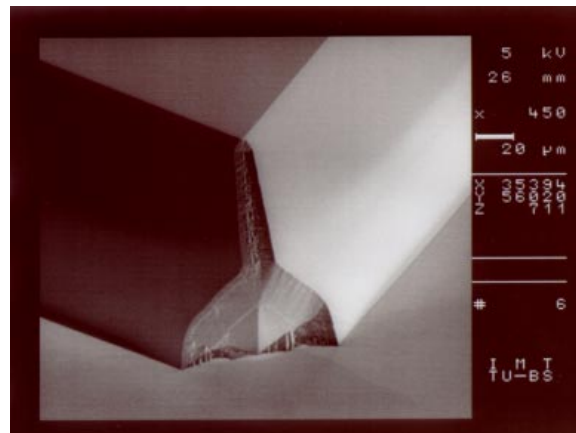


Abb. 2.42 REM-Aufnahme einer um $d/3$ aus der Mitte herausgerückten, quadratischen Kompensationsstruktur

Nachdem die schnellätzenden Ebenen die Entfernung d_{eff} zurückgelegt haben, bildet sich entsprechend Abbildung 2.41 ein Inselgebiet aus. Bei weiterem Ätzen wird die zu schützende Ecke unterätzt und das Inselgebiet abgeschnürt, bis es vollständig unterätzt ist. In der Praxis konnte jedoch die klare Ausbildung eines Inselgebietes nicht beobachtet werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Struktur sehr empfindlich auf Winkelfehler der Maske zu den Gitterebenen reagiert.

2.7.3.2 Kompensationsstrukturen mit [011] orientierten Balken

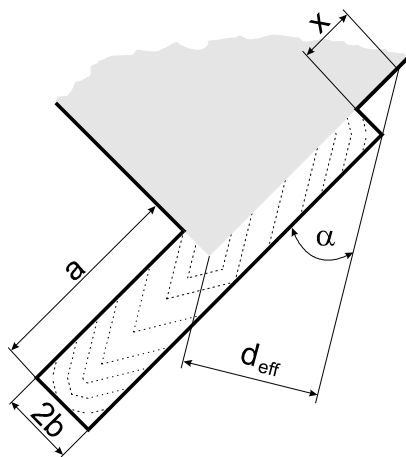


Abb. 2.43 Zentrisch angeordneter Balken in [011]-Richtung

Im Bereich der Mikrofluidik tritt verstärkt das Problem auf, daß zwei sehr dicht benachbarte Ecken kompensiert werden müssen. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn ein schmaler Fließkanal unter einem Winkel von 90° in einen zweiten Kanal mündet (T-Kreuzung). Quadratische Kompensationsstrukturen lassen sich dann nicht mehr einsetzen, da sie sich aufgrund ihrer großen Breite gegenseitig überschneiden würden. Hier bieten sich dann lange, schmale Balken an, die entlang der [011]-Richtung orientiert sind. Man unterscheidet dabei zwi-

schen Strukturen, die mittig auf der zu schützenden Ecke positioniert sind (Abbildung 2.43), und Balken, deren Zentrum von der Ecke verschoben sind. Abbildung 2.45 zeigt einen solchen Extremfall, bei dem das Zentrum des Balkens um die Breite b versetzt ist. Der große Vorteil solcher Strukturen liegt darin, daß im Prinzip beliebig dicht beeinander liegende Ecken kompensiert werden können, dafür läßt sich jedoch keine vollständige Kompensation an der Oberfläche erreichen. Die Ecke wird entsprechend Abbildung 2.45 um die Länge x unterätzt [Frü90a], [Frü90b].

Die Länge a eines zentrisch positionierten Balkens (Abbildung 2.43) läßt sich entsprechend der Seitenlänge einer quadratischen Kompensationsstruktur wie folgt berechnen:

$$x = \frac{b}{\tan \alpha} \quad \text{Gl. 2-46}$$

$$d_{\text{eff}} = (x + a) \cdot \sin \alpha \quad \text{Gl. 2-47}$$

$$d_{\text{eff}} = b \cdot \cos \alpha + a \cdot \sin \alpha \quad \text{Gl. 2-48}$$

Mit dem Ätzratenverhältnis V aus Gleichung 2-39 ergibt sich für die Seitenlänge a der Kompensationsstruktur:

$$a = \frac{V \cdot ed - b \cdot \cos \alpha}{\sin \alpha} \quad \text{Gl. 2-49}$$

Die Breite b kann dabei beliebig groß gewählt werden, es empfiehlt sich jedoch einen Wert zwischen $15\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ zu verwenden. Die Struktur in Abbildung 2.44 hatte eine Breite von $b = 25\text{ }\mu\text{m}$ und eine Länge von $a = 110\text{ }\mu\text{m}$. Der Ätzvorgang wurde bei einer Tiefe von $ed = 47\text{ }\mu\text{m}$, damit $6\text{ }\mu\text{m}$ vor Erreichen der eigentlichen Äztiefe beendet.

Bei einem um die Länge b verschobenen Balken (Abbildung 2-45) ergibt sich eine Unterstützung der Ecke um den Betrag x :

$$x = \frac{b}{\tan \alpha} \quad \text{Gl. 2-50}$$

Die Länge a ergibt sich dann zu [San91]:

$$a = 2 \cdot ed \cdot V - \frac{b}{\tan \alpha} \quad \text{Gl. 2-51}$$

Für $V=1,34$ und $\alpha=30,96^\circ$ stimmt Gleichung 2-51 mit der von Bao vereinfacht angegebenen Gleichung 2-52 überein [Bao93]:

$$a = 2,7 \cdot ed - \frac{2 \cdot b}{1,2} \quad \text{Gl. 2-52}$$

$$x = 1,66 \cdot b \quad \text{Gl. 2-53}$$

Abbildung 2.46 stammt von einer $a = 218 \mu\text{m}$ langen und $b = 30 \mu\text{m}$ breiten Struktur, die $100 \mu\text{m}$ tief geätzt wurde.

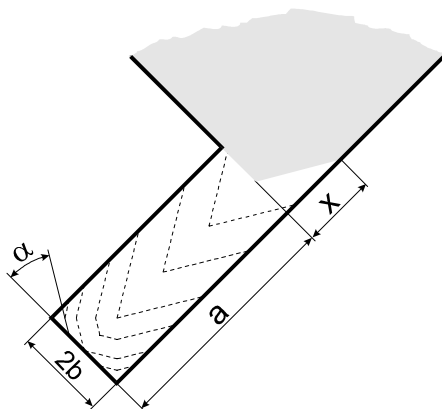


Abb. 2.45 Abmessungen, der um die Breite b aus der Mitte verschobenen Kompensationsstruktur

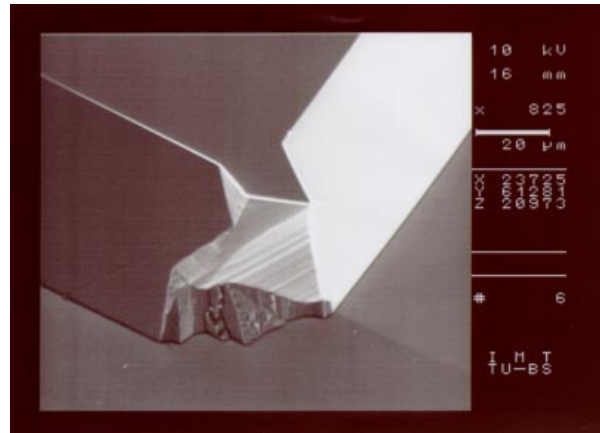


Abb. 2.44 REM-Aufnahme einer konvexen 90° Ecke, die mit einem zentrisch angeordneten Balken kompensiert wurde. Der Ätzzvorgang ist vor Erreichen der berechneten Ätztiefe beendet worden.

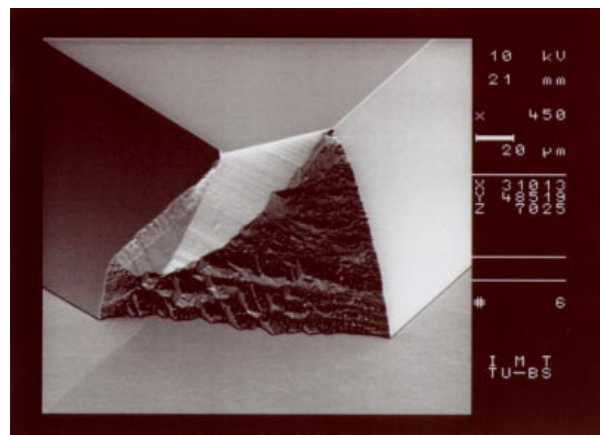


Abb. 2.46 Auf der REM-Aufnahme lässt sich die Unterätzung der Ecke deutlich erkennen

Um die Unterätzung x bei einem vollständig eingeschobenen Balken zu vermeiden, muß dafür Sorge getragen werden, daß die konvexen Ecken der Kompensationsstruktur nicht unterätzt werden. Dies wird entsprechend Abbildung 2.47 durch Abschrägen des Balkens um den Winkel α zur [011]-Richtung erreicht. Die konvexen Ecken dieser Kompensationsstruktur können nun nicht mehr unterätzt werden, da sich die durch die Abschrägung entstandene Kante schneller auf die zu schützende Ecke zubewegt, als die Ecken selbst unterätzt werden können (siehe Verlauf der gestrichelten Linien in Abbildung 2.47). Die Länge a der Struktur läßt sich wieder über die Strecke d_{eff} bestimmen:

$$d_{eff} = a \cdot \sin \alpha \quad \text{Gl. 2-54}$$

Mit dem Ätzenverhältnis V aus Gleichung 2-34 folgt damit für die Länge des Balkens:

$$a = \frac{V \cdot ed}{\sin \alpha} \quad \text{Gl. 2-55}$$

Die Breite b kann wieder beliebig groß gewählt werden, sollte aber auch hier im Bereich zwischen 15 μm und 100 μm liegen. Die Struktur in Abbildung 2.48 hatte eine Länge von $a = 339 \mu\text{m}$ und eine Breite b von 25 μm . Die Ätztiefe ed betrug 122 μm .

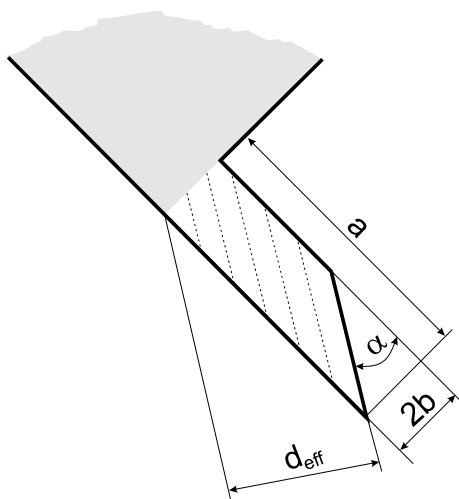


Abb. 2.47 Abmessungen einer balkenförmigen Kompensationsstruktur, die nicht unterätzt werden kann

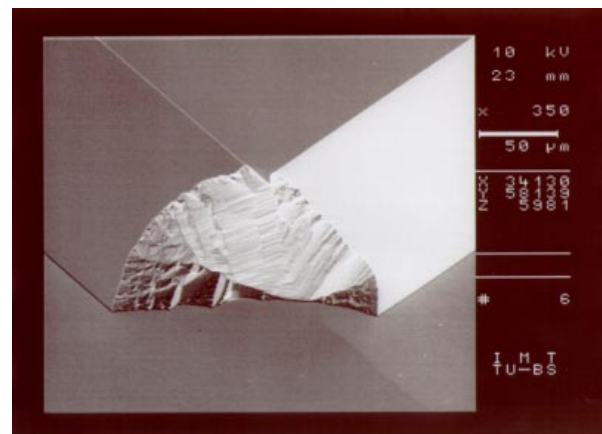


Abb. 2.48 Die REM-Aufnahme zeigt, daß die Ecke an der Substratoberfläche vollständig kompensiert wurde

2.7.3.3 Balkenförmige Kompensationsstruktur

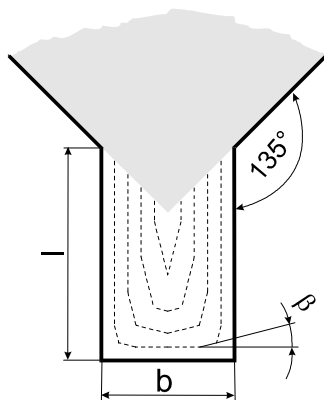


Abb. 2.49 Abmessungen der balkenförmigen Kompensationsstruktur

Die folgende Kompensationsstruktur steht im Winkel von 45° zur Richtung des Flats. Entsprechend Kapitel 2.7.2.4 ist die seitliche Unterätzung dieser Strukturen damit ebenso groß wie die Tiefenätzrate. Abbildung 2.49 zeigt die genaue Bemassung. Die geätzten Seitenwände dieser Kompensationsstruktur verlaufen in Analogie zu Abb. 2.36 senkrecht zur Substratoberfläche. Dadurch besteht mit dieser Struktur die Möglichkeit eine konvexe 90° Ecke nicht nur an der Oberfläche vollständig zu kompensieren, son-

dern auch an ihrem Fuß. Die Breite b muß doppelt so groß gewählt werden wie die Struktur später tief geätzt werden soll, da der Ätzangriff von beiden Seiten gleichzeitig erfolgt.

$$b = 2 \cdot ed$$

Gl. 2-56

Die Länge l der Struktur kann beliebig groß gewählt werden, es muß nur sichergestellt sein, daß die schmalere Strukturkante aufgrund ihrer Unterätzung die zu schützende Ecke nicht vor der seitlichen Unterätzung erreicht. In der Praxis hat sich hier folgende Bedingung gut bewährt:

$$l \geq 1,6 \cdot b$$

Gl. 2-57

Die Kompensationsstruktur in Abbildung 2.50 hat eine Breite von $b = 186 \mu\text{m}$ und eine Länge von $l = 297 \mu\text{m}$. Die Äztiefe ed beträgt hier $92 \mu\text{m}$. Eine Sonderform dieser Struktur wird in [Eno97] und [Zha96] beschrieben, die auch für V-Gräben geeignet ist.

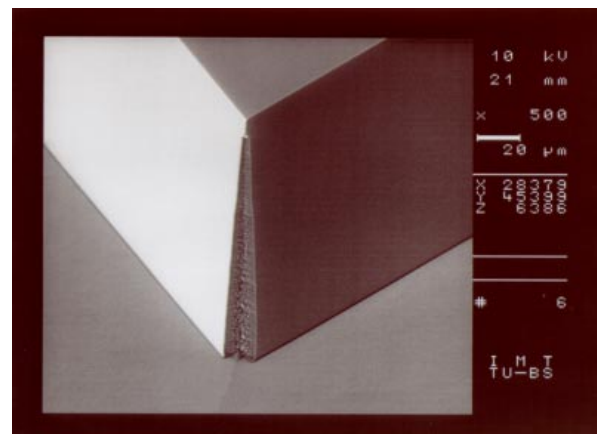


Abb. 2.50 Mit dieser Struktur besteht die Möglichkeit eine konvexe 90° Kante auch am Fuß vollständig zu kompensieren

2.7.3.4 Dreieckige Kompensationsstrukturen

Dreieckige Kompensationsecken gehören mit zu den ersten entwickelten Kompensationsstrukturen. Die grundsätzlichen Abmessungen sind Abbildung 2.51 zu entnehmen. Die Kanten der Dreiecke laufen dabei parallel zu den am schnellsten ätzenden Ebenen. An der Substratoberfläche führen sie damit zu einer vollständigen Kompensation. Entsprechend Abbildung 2.52 bildet sich jedoch am Fuß der zu kompensierenden Ecke eine Art „Nase“ aus, die im Bereich der Mikrofluidik zu unkontrollierten Verwirbelungen führt. Da diese Struktur zusätzlich noch den größten Platz beansprucht, findet sie in der Praxis kaum Anwendung. Aus der Literatur sind für sie verschiedene Geometrien und Berechnungsvorschriften bekannt, die sich auf unterschiedlich angenommene Winkel der schnellätzenden Ebenen zurückführen lassen. Diese Problematik wird noch dahingehend verstärkt, daß in den Anfängen des naßchemischen, anisotropen Ätzens unterschiedliche Ätzlösungen verwendet wurden, deren schnellätzenden Ebenen sich in verschiedenen Winkeln ausbildeten [Wu89], [Pue90]. Der effektive Ätzweg d_{eff} läßt sich mit dem Winkel α wie folgt bestimmen:

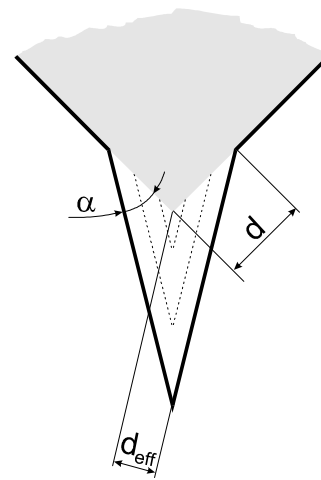


Abb. 2.51 Geometrie der dreieckigen Kompensationsstrukturen

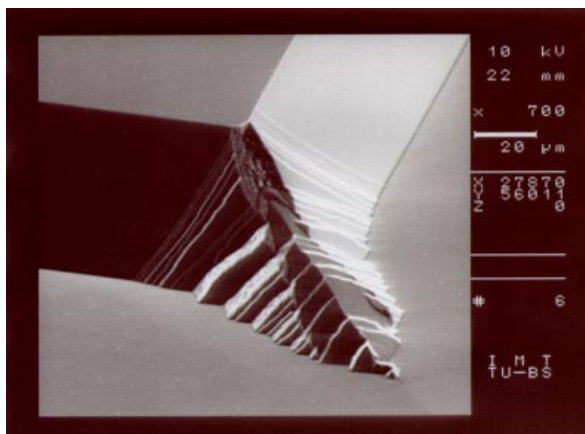


Abb. 2.52 Dreieckige Kompensationsstrukturen bilden an ihrem Fuß eine Art Nase aus

$$d_{eff} = d \cdot \sin \alpha \quad \text{Gl. 2-58}$$

Mit dem Ätzratenverhältnis V aus Gleichung 2-34 ergibt sich damit die Länge d zu:

$$d = \frac{ed \cdot V}{\sin \alpha} \quad \text{Gl. 2-59}$$

Die dreieckige Kompensationsstruktur in Abbildung 2.52 wurde 47 µm tief geätzt, der Abstand d betrug hier 154 µm.

2.7.3.5 Abgeknickte Kompensationsstrukturen

Die bisher beschriebenen Kompensationsstrukturen stellen die typischen Grundformen dar. Diese lassen sich untereinander kombinieren, um so eine optimale Eckgeometrie für einen bestimmten Anwendungsfall zu erhalten [Sche95]. Die folgenden drei Kompensationstypen geben einen Ausblick wie eine solche Kombination aussehen könnte. Sie werden in der Literatur bereits ausführlich beschrieben, so daß hier nur die Ergebnisse präsentiert werden sollen. Für sie ist charakteristisch, daß alle Strukturen mindestens eine frei zu wählende geometrische Größe haben. Dies hat zur Folge, daß die Form der kompensierten Ecke nach abgeschlossenem Ätzvorgang variieren kann. Es empfiehlt sich daher, bei Einsatz kombinierter Strukturen, zuvor die günstigsten frei zu wählenden Größen mit Hilfe eines Simulationsprogramms herauszufinden. Hierfür eignet sich beispielsweise die Ätzsimulation Suzanna, die dafür am Institut entwickelt wurde [Tha94], [Tha95a], [Tha95b], [Büt96].

Abbildung 2.53 und 2.54 zeigen abknickende Kompensationsstrukturen, die 1993 von Bao in [Bao93] vorgestellt und ausführlich hergeleitet wurden. Hierbei wird die zu schützende Ecke durch mehrere rechtwinklig zueinander angeordnete und in [011]-Richtung orientierte Streifen fortgesetzt. Diese Streifen können an ihren Enden mehrmals, jeweils rechtwinklig zu einer oder beiden Seiten, abknicken. Mit dieser Methode kann eine hohe Verzögerungszeit, also eine große Ätztiefe auf geringem Raum erreicht werden.

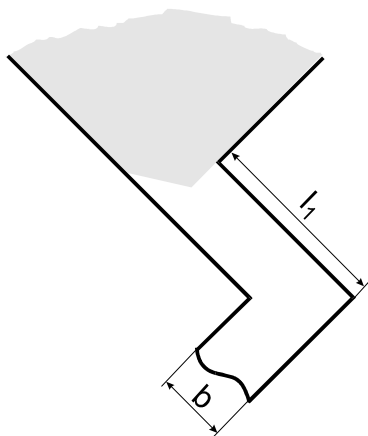


Abb. 2.53 Bemaßung einer einfach abgeknickten Kompensationsstruktur

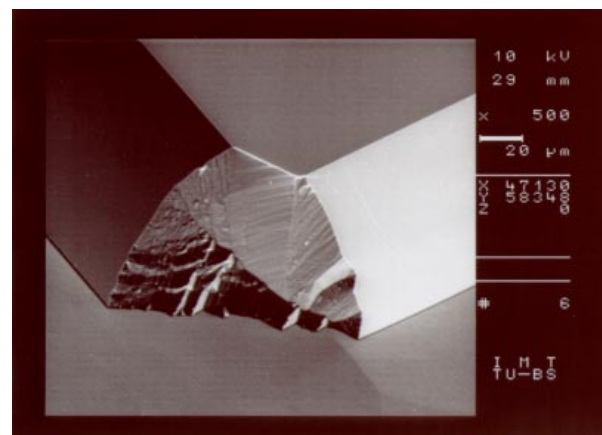


Abb. 2.54 REM-Aufnahme einer einmal geknickten und 84 µm tief geätzten Struktur

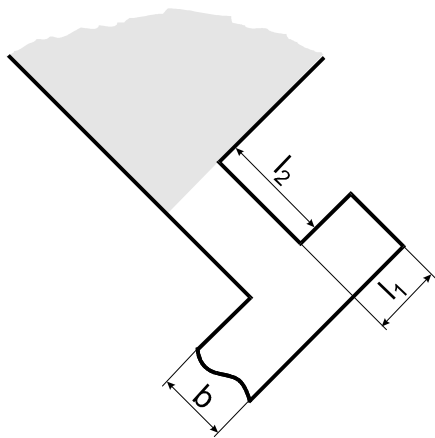


Abb. 2.55 Bemaßung einer zweifach abgelenkten Kompensationsstruktur

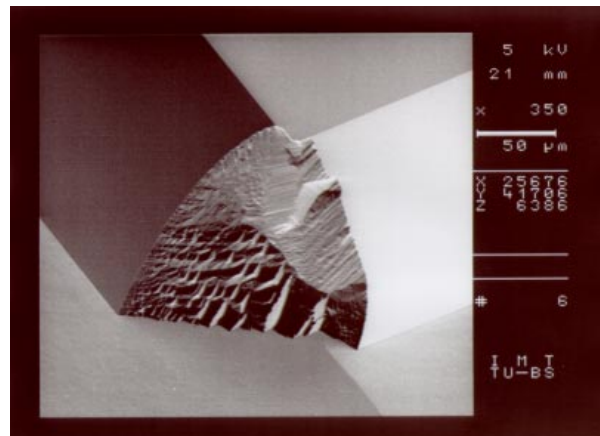


Abb. 2.56 REM-Aufnahme einer zweifach abgelenkten und 139 µm tief geätzten Struktur

Die Ätztiefe ed , für die die Struktur ausgelegt ist, läßt sich wie folgt bestimmen [Bao93]:

$$ed = \frac{L_{eff}}{2,7} \quad \text{Gl. 2-60}$$

Für eine Kompensationsstruktur die entsprechend Abbildung 2.53 gestaltet ist, ergibt sich L_{eff} zu:

$$L_{eff} = l_1 + 1,86 \cdot b \quad \text{Gl. 2-61}$$

Für eine Struktur nach Abbildung 2.55 ergibt sich L_{eff} zu:

$$L_{eff} = l_1 + l_2 + 2,83 \cdot b \quad \text{Gl. 2-62}$$

Die Struktur in Abbildung 2.54 hatte eine Länge von $l_1 = 142 \mu\text{m}$, der abknickende Streifen war ebenso breit wie lang ($b = l = 60 \mu\text{m}$). Die Kompensationsstruktur in Abbildung 2.56 hatte eine Länge von $l_1 = 92 \mu\text{m}$ und $l_2 = 184 \mu\text{m}$. Der Streifen war $40 \mu\text{m}$ breit und die Ätztiefe betrug $ed = 139 \mu\text{m}$.

In der Praxis haben sich diese Arten von Kompensationsstrukturen als sehr empfindlich gegenüber Winkelfehlern der Maske zur Kristallrichtung herausgestellt. Dies Problem tritt besonders bei langen, dünnen Streifen zu Tage, bei denen die Kompensationsstruktur durch Unterätzung in mehrere Hälften unterteilt wird. Um dem Problem der Fehlmaskierung entgegenzuwirken werden in [Klu95], [Van96], [Bäc97] verschiedene Justiermasken vorgestellt, mit denen in das Substrat zuerst eine Teststruktur geätzt wird, an der die eigentliche Maske in einem zweiten Schritt justiert werden kann. Sinnvolle Anhaltswerte für die Breite der Kompensationsstreifen liegen zwischen $40 \mu\text{m}$ und $80 \mu\text{m}$. Da die in [011]-Richtung orientierten Streifen nur an einer Seite der Ecke angebracht sind, muß eine Unterätzung der Ecke in Kauf genommen werden. Die ab-

solute Länge der durch die Bruchlinien in Abbildung 2.53 und 2.55 angedeuteten Streifen spielt keine Rolle. Sie müssen jedoch nach [Bao93] mindestens um b länger sein, als die ihnen gegenüberliegenden Enden. Wie bereits erwähnt, können die Streifen mehrmals abknicken. Dieses ist nach einer oder zwei Seiten möglich. Beim Abknicken nach beiden Seiten können die Enden gleich lang (symmetrisch) oder unterschiedlich lang (asymmetrisch) sein. Das Abknicken kann theoretisch beliebig oft wiederholt werden, praktisch sollten es aber nicht mehr als zwei oder drei Knicke sein. Bei einer symmetrischen Knickung findet nur eine Verzögerung der Unterätzung statt, während sich die asymmetrische Knickung positiv auf die Qualität der Ecke auswirkt. In diesem Fall startet die Unterätzung von den beiden freien Enden der Streifen, während die Ätzfront vom kürzeren Ende den Wendepunkt (Knick) zuerst erreicht. Hierdurch wird die Ätzfront im letzten Bereich des Streifens unsymmetrisch, was entsprechend Abbildung 2.56 als Ergebnis eine kleinere Unterätzung der Ecke zur Folge hat [Hör95].

2.7.3.6 Kammförmige Kompensationsstrukturen

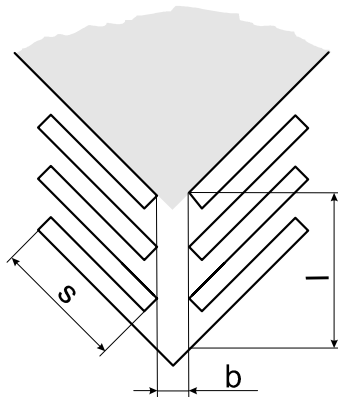


Abb. 2.57 Bemaßung einer kammförmigen Kompensationsstruktur

Kammförmige Kompensationsstrukturen lassen sich aus den in Kapitel 2.7.3.2 vorgestellten balkenförmigen Kompensationsstrukturen und den in Kapitel 2.7.3.3 beschriebenen [011] orientierten Balken zusammensetzen. Sie wurden erstmals in den Arbeiten von Sandmaier [San91] und Mayer [May90] vorgestellt. Entsprechend Abbildung 2.57 bestehen sie aus einem Balken mit seitlich angebrachten langen, dünnen Streifen. Die Länge s der Streifen wird von beiden Strukturen durch folgende Gleichung bestimmt:

$$s = \left(ed - \frac{B}{2} \right) \cdot V \quad \text{Gl. 2-63}$$

Mayer ergänzt diese Gleichung noch um den Faktor 1,03 wodurch dem Gefälle der (411)-Ebenen gegenüber der Vertikalen Rechnung getragen werden soll und dem Faktor 1,94 der den Winkel α zwischen schnellätzender (411) und ätzbegrenzender (111)-Ebene berücksichtigt [May90]. Nach Erweiterung der Gleichung 2-63 um diese beiden Faktoren erhält man die mit der Praxis gut übereinstimmende Gleichung 2-64:

$$s = \left(ed - \frac{b}{2} \right) \cdot V \cdot 1,94 \cdot 1,03 \quad \text{Gl. 2-64}$$

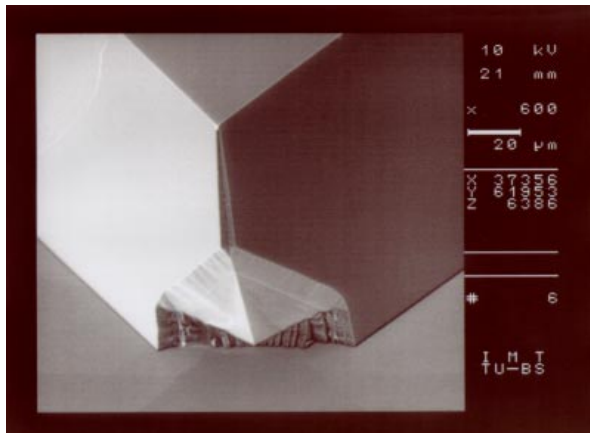


Abb. 2.58: Kammförmige Kompensationsstruktur bei einer Ätztiefe von 96 µm

Die Breite der Streifen sollte zwischen 5 µm und 30 µm liegen. Die Länge l wird entsprechend Gleichung 2-57 größer oder gleich $1,6 \cdot B$ gesetzt. Als Anhaltswert für die Breite b wird in [Hör95] die Ätztiefe vorgeschlagen, so daß $b = ed$ gilt. Abbildung 2.58 zeigt das Ergebnis der Kompensationsstruktur bei einer Ätztiefe von 96 µm. Die Länge der Streifen betrug hier $s = 132$ µm, der Abstand zwischen zwei Streifen war mit 15 µm gleich der Streifenbreite, der Abstand b beträgt 94 µm. Kammförmige Kompensationsstrukturen

lassen sich besonders vorteilhaft in V-Gräben einsetzen. Hierbei wird die Spitze des Balkens mit der konkaven Ecke verbunden, wodurch man eine vergleichbar gute Eckkompensation zu der in Kapitel 2.7.3.3 aufgeführten Struktur erhält, welche jedoch aufgrund ihrer geringeren Größe in einem V-Graben untergebracht werden kann.

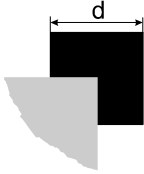
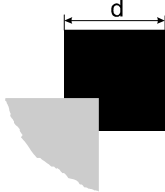
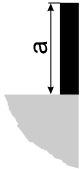
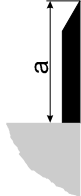
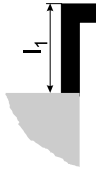
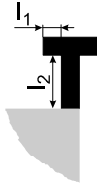
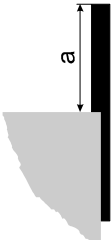
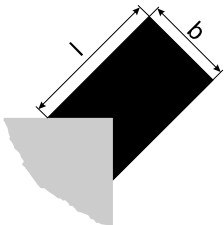
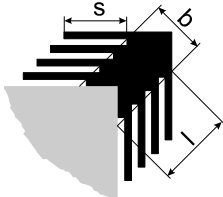
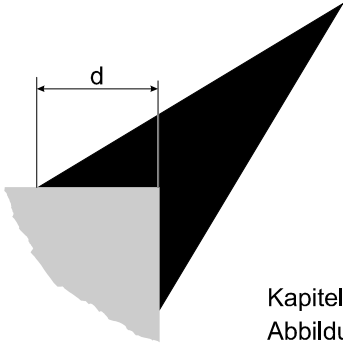
2.7.3.7 Bewertung der Kompensationsstrukturen

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es keine universelle Kompensationsstruktur gibt, die in allen Bereichen optimale Ergebnisse erzielen kann. Dies zeigt sich schon an den unterschiedlichen, teils widersprüchlichen Anforderungen, die an solche Strukturen gestellt werden. Bei der Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Mikrokomponenten ließen sich jedoch die meisten der auftretenden Forderungen mit Kompensationsstrukturen entsprechend den Abbildungen (2.39, 2.47, 2.49) bewältigen.

In [Büte95] werden Bossmembranen auf Spannungskonzentrationen hin untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, daß ein Boß, der sich auf einer geschlossenen Membran befindet, besser mit einer Struktur kompensiert werden sollte, die im Bosskantenbereich eher eine gebrochene (z.B. bei Abb. 2.40) als eine scharfe (z.B. bei Abb. 2.50) Kante verursacht. Die so kompensierten Strukturen weisen geringe Eigenspannungen auf, wodurch die Bauteile stärker belastet werden können.

Im Bereich der Mikrofluidik besteht oft die Forderung zwei sehr dicht beeinander liegende Ecken, die bei einer T-Kreuzung von zwei Fließkanälen entstehen, zu kompensieren. Da in diesem Fall die Kompensationsstruktur seitlich nicht überstehen darf, kommen dazu nur Strukturen entsprechend Abbildung 2.45 und 2.47 in Frage.

Tabelle 2.4 gibt einen maßstabsgerechten Überblick über den Platzbedarf, den jede Struktur bei gleichbleibender Ätztiefe benötigt.

 $d = \frac{V \cdot ed \cdot \sqrt{2}}{\sin(\alpha + 45^\circ)}$ <p>Kapitel : 2.7.3.1 Abbildungen: 2.39 u. 2.40</p>	 $d = \frac{3 \cdot V \cdot ed}{2 \cdot \sin \alpha + \cos \alpha}$ <p>Kapitel : 2.7.3.1 Abbildungen: 2.41 u. 2.42</p>
 $a = 2 \cdot V \cdot ed - \frac{b}{\tan \alpha}$ <p>Balkenbreite b frei gewählt</p> <p>Kapitel : 2.7.3.2 Abbildungen: 2.45 u. 2.46</p>	 $a = \frac{V \cdot ed}{\sin \alpha}$ <p>Kapitel : 2.7.3.2 Abbildungen: 2.47 u. 2.48</p>
 $l_1 = 2,7 \cdot ed - 1,86 \cdot b$ <p>Balkenbreite b frei gewählt</p> <p>Kapitel : 2.7.3.5 Abbildungen: 2.53 u. 2.54</p>	 $l_2 = 2,7 \cdot ed - 2,83 \cdot b - l_1$ <p>Balkenbreite b frei gewählt Länge l1 frei gewählt</p> <p>Kapitel : 2.7.3.5 Abbildungen: 2.55 u. 2.56</p>
 $a = \frac{V \cdot ed - b \cdot \cos \alpha}{\sin \alpha}$ <p>Balkenbreite b frei gewählt</p> <p>Kapitel : 2.7.3.2 Abbildungen: 2.43 u. 2.42</p>	 $b = 2 \cdot ed$ $l \geq 1,6 \cdot b$ <p>Kapitel : 2.7.3.3 Abbildungen: 2.49 u. 2.50</p>
 $s = \left(ed - \frac{b}{2} \right) \cdot V \cdot 1,94 \cdot 1,03$ $l \geq 1,6 \cdot b$ $b = ed$ <p>Anzahl n der Streifen wird frei gewählt</p> <p>Kapitel : 2.7.3.6 Abbildungen: 2.57 u. 2.58</p>	 $d = \frac{V \cdot ed}{\sin \alpha}$ <p>Kapitel : 2.7.3.4 Abbildungen: 2.51 u. 2.52</p>

Tab. 2.4 Übersicht verschiedener Kompensationsstrukturen. Das Ätzenverhältnis V wurde entsprechend Kapitel 2.7.2.4 dabei zu $V=1,5$ und der Winkel α auf $30,96^\circ$ gesetzt.

2.7.4 Strukturieren von einkristallinem Quarz

Dickenscher-Resonatoren aus AT-geschnittenem Quarz bilden massensensitive Wandlerelemente, die mit Hilfe geeigneter Beschichtungen als chemische Sensoren sowohl in der Gas- als auch Flüssigkeitsanalytik eingesetzt werden können. Im Folgenden soll die naßchemische Strukturierung von einkristallinem Quarz untersucht werden.

2.7.4.1 Quarz als mikromechanischer Werkstoff

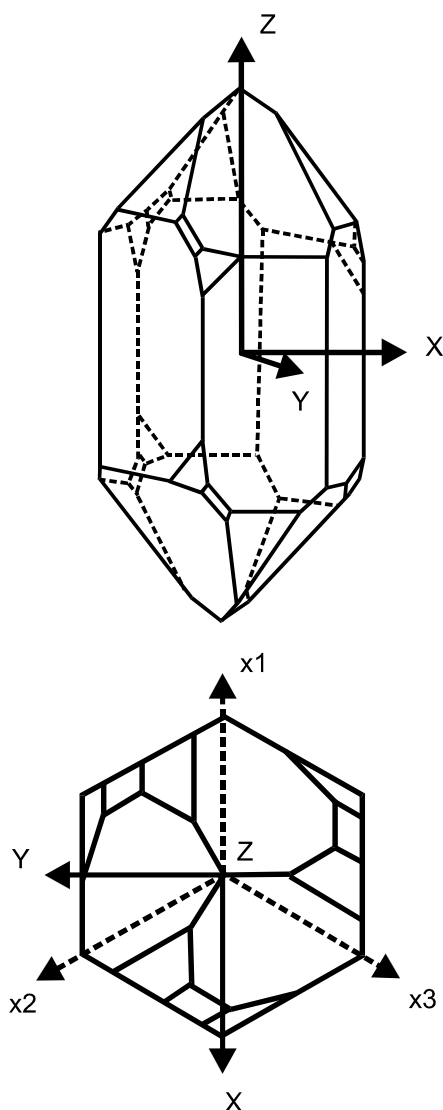


Abb. 2-59: Quarzkristall

Einkristalliner Quarz hat als Substratmaterial für mikromechanische Resonatoren hoher Güte wichtige Vorteile gegenüber Silizium. So verfügt er über piezoelektrische Eigenschaften und hat je nach Kristallorientierung des Substrats ein temperaturabhängiges bzw. - unabhängiges Resonanzfrequenzverhalten. Der Quarzkristall besteht aus einem Kristallgitter mit Siliziumdioxid-Molekülen. Er gehört zur hexagonalen Kristallklasse und hat 6 Seitenflächen mit daraufsitzen Pyramiden. Die Verbindungslinie der Spitzen bildet die sogenannte optische Z-Achse, während in der Ebene senkrecht dazu die mechanische Y-Achse liegt. Senkrecht zur Y-Achse befindet sich die elektrische X-Achse. Entsprechend Abbildung 2.59 benennt man die drei polaren um 120° versetzten Symmetrieachsen mit x_1 , x_2 , und x_3 , wobei die elektrische x_1 Achse mit der X-Achse zusammenfällt. Für mikromechanische Anwendungen ist die unterhalb von 573°C stabile Form von Interesse. Sie wird als α -Quarz bezeichnet. Die von 573°C bis 867°C stabile Form heißt β -Quarz. Das Kristallgitter von α -Quarz existiert in zwei spiegelbildlichen Formen, entsprechend einer rechts- oder linksgängigen Schraube (Rechts- und Linksquarz). Bringt man auf eine α -Quarzplatte, deren Kanten entsprechend Abbildung 2.60a in der X,Y,Z-Achse liegen eine Kraft F_x auf, so erhält man auf der YZ-Fläche eine elektrische Ladung und entsprechend

zwischen zwei gegenüber liegenden Flächen eine Spannung. Dieser direkte, longitudinale piezoelektrische Effekt beruht auf der unterschiedlichen Ladung der Silizium- und Sauerstoffatome in der Elementarzelle des Kristallgitters (Abbildung 2.60b und

2.60c). Legt man eine positive Spannung an der YZ-Fläche an, so ergibt sich aus dem reziproken, longitudinalen piezoelektrischen Effekt eine Verlängerung in X-Richtung, eine negative Spannung führt dagegen zu einer Verkürzung. Durch Anlegen einer periodischen Wechselspannung kann der Quarz zu mechanischem Schwingen angeregt werden [Wag95].

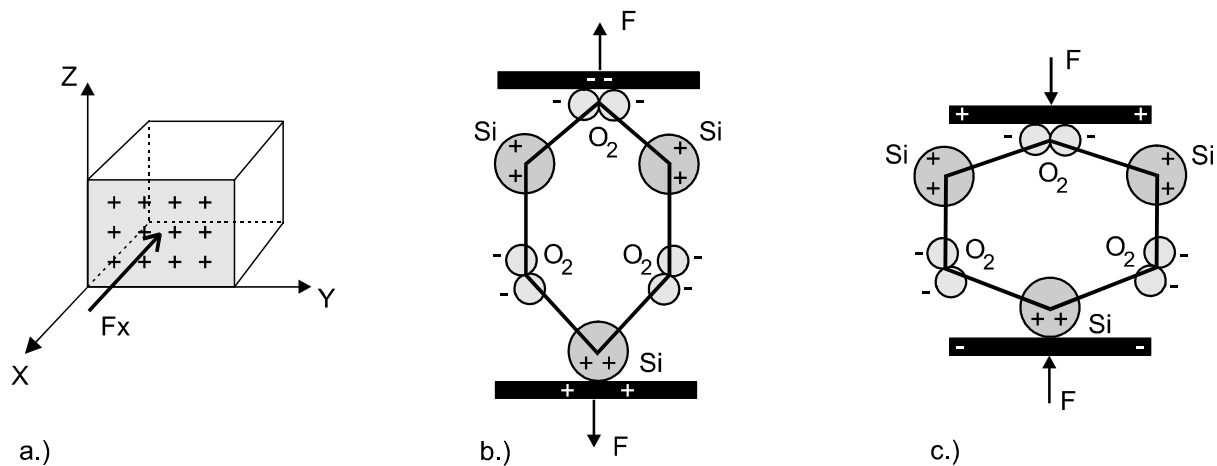


Abb. 2.60 Schematische Darstellung des Piezoeffektes

2.7.4.2 Aufbau der Ätzapparatur

Quarz ist weitgehend inert. Als Ätzlösungen werden heiße, wässrige Lösungen von Flußsäure (HF) sowie mit Ammoniumfluorid (NH_4F) gepufferte HF-Lösungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen verwendet. Aufgrund der Aggressivität heißer Flußsäure muß bei der Konstruktion einer entsprechenden Ätzapparatur besonderes auf eine einfache Handhabung und die Berücksichtigung aller Sicherheitsaspekte geachtet werden. Abbildung 2.61 zeigt schematisch eine entsprechende Apparatur die im wesentlichen aus einem PTFE-Gefäß mit Graphitboden, einem Temperatursensor und einem Magnetrührer mit Heizplatte besteht. Die Quarzblanks werden senkrecht in einen Teflonhalter gestellt, die dann in der Ätzapparatur befestigt werden kann. Durch den Graphitboden kann die Wärme der Heizplatte gut an das Ätzmedium übertragen werden, während der Magnetrührer für eine entsprechende Vermischung sorgt [Str90].

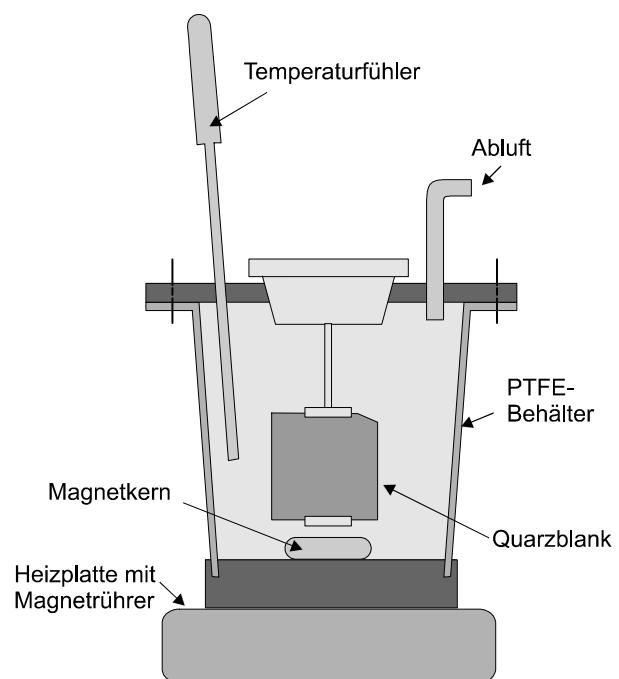


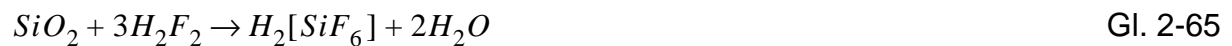
Abb. 2.61 Schematische Quarzätzapparatur

2.7.4.3 Bearbeitungsschritte zur Quarzstrukturierung

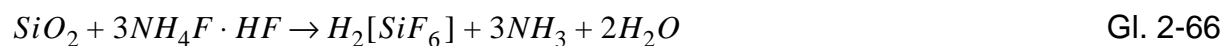
Bei der Strukturierung von Quarzblanks hat sich eine Maskierschicht aus 200 nm dickem Gold gut bewährt. Zur besseren Haftung des Goldes wird zuvor eine 20 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler aufgesputtert. Die aufgetragene Goldschicht besitzt gegenüber den verwendeten Quarzätzlösungen eine hohe Selektivität, sollte jedoch unmittelbar nach der Chrombeschichtung aufgebracht werden, um eine Oxidation des Chroms zu vermeiden. Die Chrom- Goldschicht kann nach erfolgter Strukturierung bei geeignetem Maskenlayout auch als Dünnschichtelektrode zur piezoelektrischen Anregung der Quarzresonatorstruktur eingesetzt werden.

Als Ätzlösung für einkristallinen Quarz wurde 50%ige Flußsäure (HF), Ammoniumfluorid (NH_4F) und unterschiedliche Gemische beider Lösungen verwendet. Nach [Hed93] läuft dabei folgende Reaktion ab:

Ätzmedium: Flußsäure:



Ätzmedium: Flußsäure mit Ammoniumfluorid



Die Untersuchungen werden mit Quarzblanks im AT- und z-Schnitt, sowie mit polierter und unpolierter Oberfläche durchgeführt. Dabei werden in 60°C heißer gesättigter Ammoniumbifluorid-Lösung Ätzraten von 13 $\mu\text{m}/\text{h}$ in AT- und 21 $\mu\text{m}/\text{h}$ in z-Schnitt erreicht. In 60 °C heißer Flußsäure liegen die Ätzraten für Blanks im AT-Schnitt bei 15 $\mu\text{m}/\text{h}$, in z-Schnitt bei 68 $\mu\text{m}/\text{h}$. Abbildung 2.62 zeigt ein 80 μm tief geätztes Quarzblank im AT-Schnitt. Für die Ätzlösungen NH_4F HF und HF ist der Anisotrope-Effekt im Quarz deutlich zu erkennen.

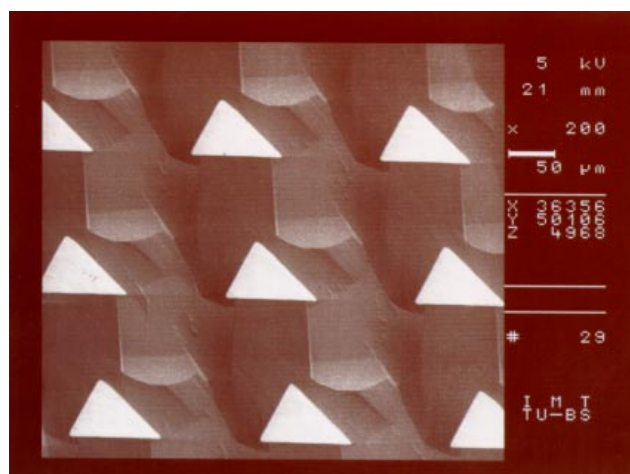


Abb. 2.62 80 μm tief geätzter einkristalliner Quarz (AT-Schnitt)

Die Oberflächenqualität der verwendeten Quarzblanks hat nur bei geringen Ätztiefen einen Einfluß auf die erreichbare Güte der Substrate. So nimmt die Rauigkeit bei Verwendung von 50%iger Flußsäure mit fortschreitender Ätztiefe zu und erreicht bei 60 µm ihr Maximum von ca. ± 500 nm. Die Rauigkeit einer mit Ammoniumbifluorid geätzten Oberfläche liegt dagegen mit ± 10 nm deutlich darunter. Charakteristisch für eine geätzte Oberfläche im z-Schnitt sind die mit zunehmender Tiefe entstehenden Hillocks (pyramidenförmige Hügel) die eine Höhe von bis zu 30 µm erreichen (Tabelle 2.5).

	z-Schnitt (Ätzrate)	AT-Schnitt (Ätzrate)	z-Schnitt (Rauigkeit)	AT-Schnitt (Rauigkeit)
Flußsäure	68 µm/h	15 µm/h	± 500 nm	± 100 nm
Ammoniumfluorid	21 µm/h	14 µm/h	± 10 nm	± 15 nm
40 Vol.% NH_4F + 60 Vol.% HF	102 µm/h	37 µm/h	± 200 nm	± 200 nm

Tab. 2.5 Ätzrate und Oberflächenrauigkeit von naßchemisch geätztem einkristallinem Quarz

Neben der Zusammensetzung der Ätzlösung hat die Temperatur einen großen Einfluß auf die Ätzrate und das Ätzergebnis. So wird die Oberfläche auf Grund der schneller ablaufenden chemischen Reaktion mit zunehmender Temperatur rauher. Dies ist nach [Wag95] von lokalen Kristallimperfectionen abhängig, durch die die Oberfläche ungleichmäßig stark angegriffen wird.

2.8 Aufbau und Verbindungstechniken

In der Mikrosystemtechnik nehmen die Aufbau- und Verbindungstechniken eine besondere Stellung ein. Im Gegensatz zur Mikroelektronik, bei der es hauptsächlich um die elektrische Kontaktierung sowie um die Befestigung des Halbleiterchips auf einem Träger geht, werden hier die Verbindungstechniken auch zur Herstellung komplexer mikromechanischer Bauteile eingesetzt. Typische mikrosystemspezifische Aufgaben sind unter anderem, optische Komponenten zu justieren, Wärmeströme gezielt zu definieren und gewünschte mechanische Eigenschaften umzusetzen [Büt97]. Die in Kapitel 4 „Entwicklung mikrofluidischer Komponenten“ hergestellten Baugruppen verwenden diese Techniken, z.B. um Mikropumpen oder Ventile aus einzelnen Siliziumsubstraten aufzubauen. Für die im Folgenden beschriebenen Verbindungsmethoden wird zunächst eine Kraft benötigt, die die beteiligten Substrate in engen physikalischen Kontakt bringt. In Verbindung mit einer Temperaturerhöhung wird danach eine irreversible, dauerhafte, chemische Verbindung gebildet.

2.8.1 Anodisches Bonden

Beim anodischen Bonden werden Metall- oder Halbleiterscheiben mit Glassubstraten durch elektrostatische Kräfte, hervorgerufen durch Migration von Natrium-Ionen im Glas bei erhöhten Temperaturen und angelegter elektrischer Spannung, in engen Kontakt gebracht und dadurch chemisch verbunden [Büt91].

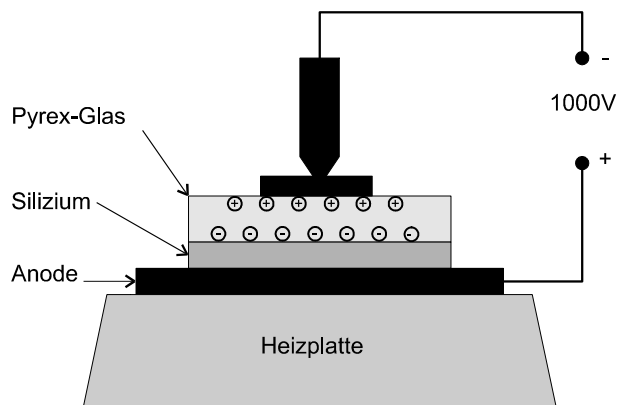


Abb. 2.63 Schematischer Aufbau zum anodischen Bonden [Büt91]

Bei dieser Technik wird ein Glassubstrat z.B. Pyrexglas (*Corning 7740*) mit einer Siliziumscheibe in engen Kontakt gebracht und durch eine Heizplatte auf eine Temperatur zwischen 300 °C und 500 °C erhitzt. Das Glas wird bei diesen Temperaturen elektrisch leitend. Durch Anlegen einer Spannung von ca. 900 V zwischen Glas (Kathode) und Silizium (Anode) bewegen sich die positiv geladenen Na-Ionen von der Glas-Silizium-Grenzfläche weg. Die Folge davon ist, daß die fest gebundenen negativen Ionen zurückbleiben

und dadurch ein starkes elektrische Feld verursachen. Entsprechend Abbildung 2.64 wird durch die Abwanderung der Natrium-Ionen am Anfang der Herstellung einer solchen Verbindung ein erhöhter Stromfluß beobachtet. Es handelt sich hierbei um eine chemische Verbindung, die die beiden Materialien irreversibel miteinander verbindet. Auch durch erneute Erwärmung unter umgepolter Spannung läßt sich die Bondverbindung nicht mehr lösen.

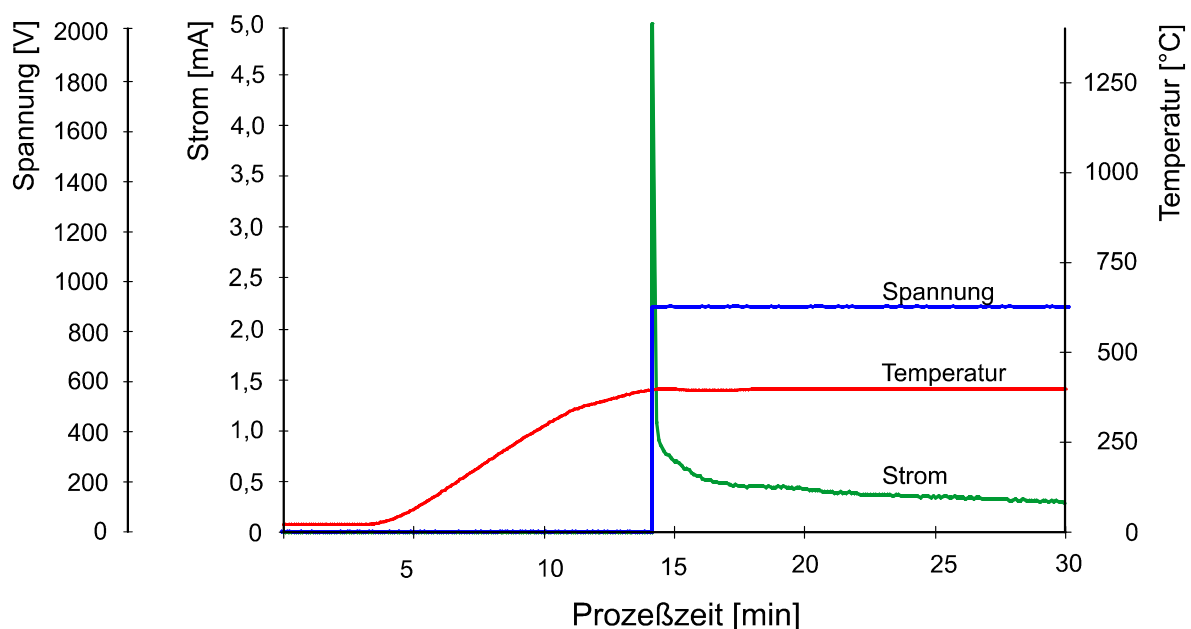


Abb. 2.64 Verlauf von Strom, Spannung und Temperatur während eines anodischen Bondprozesses

Zur Überprüfung der Verbingung werden verschiedene Zugversuche durchgeführt. Hierbei stellt sich heraus, daß ab einer Kraft von ca. 500 N/cm² das Pyrexglas zersplittert, die eigentliche Bondstelle jedoch nicht gelöst wird. Um entsprechend zuverlässige Bondverbindungen herstellen zu können, müssen beide Substrate vor dem Bondprozeß mittels einer Grundreinigung (H₂SO₄ mit H₂O₂) gesäubert werden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß ein Flußsäure-Dip unmittelbar vor dem Bondprozeß die Haftfestigkeit weiter verbessert.

2.8.2 Silizium-Silizium-Verbindungen

Silicon Direct Bonding (SDB) ist ein Verfahren zur Verbindung von Siliziumwafern, das auf einer chemischen Behandlung der Substratoberfläche beruht [Schu91]. Hierbei werden die Scheiben nach einem Reinigungsprozeß hydrophilisiert, dabei werden an der Oberfläche freie Si-OH (Silano-) Bindungen gebildet. Dies erreicht man durch ca. 15 minütiges Schwenken der Substrate in 75 °C heißer RCA-Lösung ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ im Verhältnis 10:1:2). Danach werden die Siliziumscheiben unter einer Infrarot-Kamera zueinander justiert und in Kontakt gebracht. Durch eine anschließende, ca. 60 Minuten andauernde Wärmebehandlung in trockener, nicht oxidierender Atmosphäre entsteht eine chemische Si-Si Bindung. Abbildung 2.65 zeigt die Zugfestigkeit als Funktion der Temperatur nach einer 60 Minuten andauernden Wärmebehandlung. Auf der Raster-elektronenmikroskopaufnahme, Abbildung 2.66, sieht man eine $3,6 \times 3,6 \text{ mm}^2$ große Bondstelle nach einem Zugversuch. Die eigentliche Bondverbindung wurde hierbei nicht zerstört.

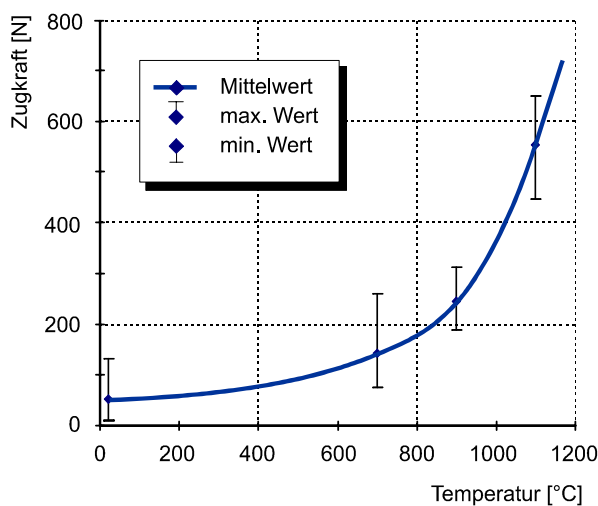


Abb. 2.65 Kraft für die Trennung einer Si-Si Verbindung bei 60 minütiger Ausheizzeit

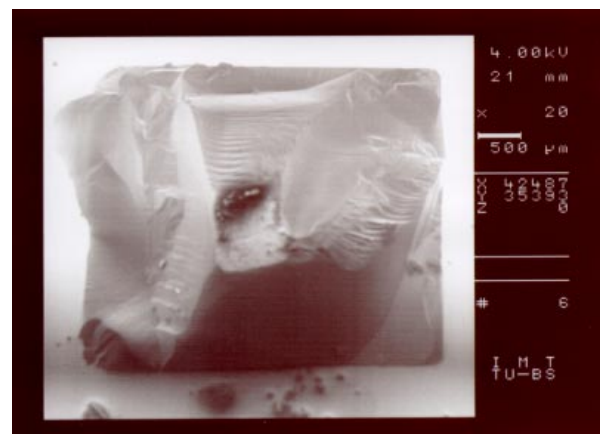


Abb. 2.66 Anhand der REM-Aufnahme erkennt man, daß nicht die Bondverbindung, sondern das Überschreiten der Zugfestigkeit von Silizium zum Bruch der Probe führte

Zur optischen Überprüfung der Güte einer Bondverbindung kann die Probe unter einer Infrarot-Kamera kontrolliert werden. Bei einer fehlerhaften Bondstelle erkennt man durch Lufteinschluß Interferenzringe (Abbildung 2.67). Abbildung 2.68 zeigt dagegen eine fehlerfreie Bondverbindung von drei übereinander liegenden Siliziumsubstraten, die Teil einer Mikropumpe sind.

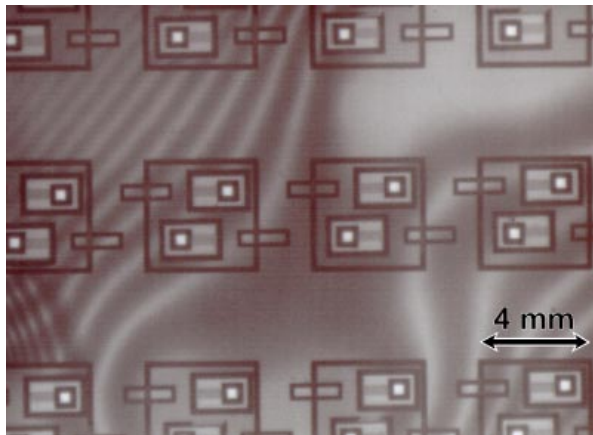


Abb. 2.67 Anhand der Interferenzstreifen erkennt man, daß die Probe aufgrund von Verunreinigungen nicht ausreichend gebondet hat

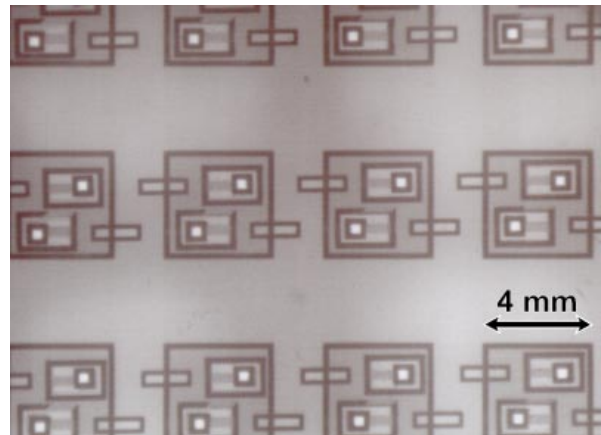


Abb. 2.68 Bei sorgfältiger Reinigung lassen sich auch drei Siliziumsubstrate fehlerfrei aufeinander bonden

2.8.3 Drahtbonden

Das Drahtbonden gehört zu den Kontaktierungsverfahren. Mit einem etwa $30\text{ }\mu\text{m}$ dicken Gold- oder Aluminiumdraht wird eine elektrische Verbindung zwischen den metallischen Kontaktflächen (Bondpads) der Bauelemente und den Leiterbahnen des Trägersubstrates hergestellt. Hierdurch wird der elektrische Übergang von der Mikrosystemtechnik zur „Außenwelt“ geschaffen. Beim den Kontaktiervverfahren wird zwischen der Tape-Automated-Bonding (TAB) und der Flip-Chip Technik, sowie den Drahtbond-techniken Thermosonic-Ball-Bond und Ultraschall-Wedge-Bond Verfahren unterschieden. Bei den beiden erstgenannten Verfahren werden alle Verbindungen zwischen Chip und Substrat gleichzeitig hergestellt. Hierbei wirkt sich neben der schnelleren Montage besonders vorteilhaft aus, daß bei hohen Signalfrequenzen Verzerrungen infolge der Induktivitäten der Bonddrähte vermieden werden.

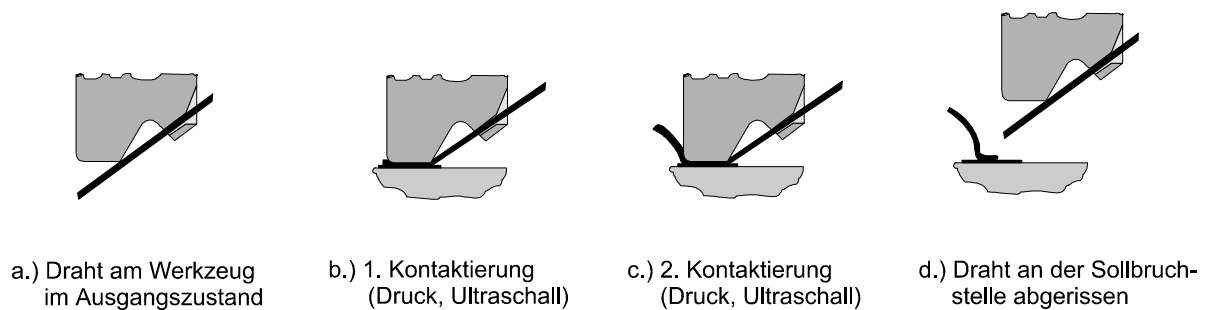


Abb. 2.69 Ablaufschema bei der Herstellung einer Drahtbondverbindung nach dem Ultraschall-Wedge-Bond Verfahren

Am Institut für Mikrotechnik wird ein Drahtbonder nach dem Ultraschall-Wedge-Bond-Verfahren eingesetzt. Hierbei wird der Bonddraht mit einer Schneide, die in horizontaler Richtung vibriert, auf die Kontaktflächen aufgerieben. Durch die Aufnahme der Ultraschallenergie wird der Draht weich und fließt unter dem Druck der Schneide. Es entsteht eine kalte Schweißverbindung der blanken Metallflächen. Da der erste Bond schon keilförmig gesetzt wird, ist die Richtung für den zweiten bereits festgelegt, denn der Draht steht entsprechend Abbildung 2.69 nun nicht mehr senkrecht von der Oberfläche des Substrates ab. Je nach Ausrichtung muß das Substrat unter dem Bondwerkzeug gedreht werden. Vorteilhaft ist jedoch bei diesem Verfahren, daß auch Aluminiumdrähte verwendet werden können, da der Draht nicht, wie beim Thermosonic-Ball-Bond Verfahren aufgeschmolzen werden muß. Abbildung 2.70 zeigt eine entsprechende Bondverbindung mit dem Ultraschall-Wedge-Bonde Verfahren [Men93].

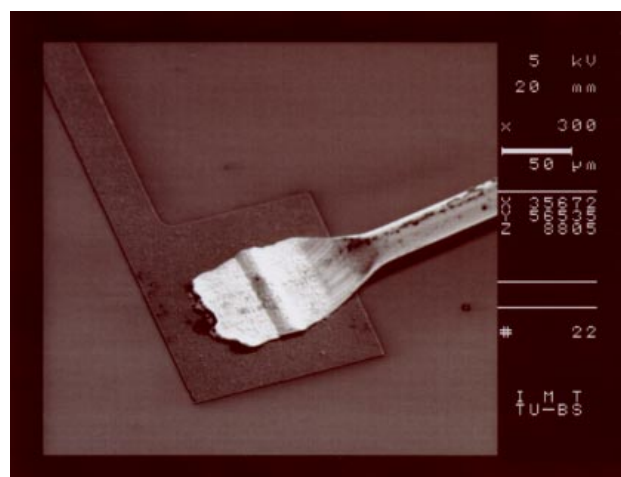


Abb. 2.70 Drahtbondverbindung nach dem Ultraschall-Wedge-Bond Verfahren

3. Aufbau geeigneter Antriebsmechanismen

Zur Steuerung von Flüssigkeiten werden in der Mikrofluidik unter anderem miniaturisierte Pumpen und Ventile eingesetzt. Ihr Einsatzgebiet reicht von technischen Dosiersystemen über implantierbare Systeme zur Applikation von medizinischen Wirkstoffen bis hin zu Mikrosystemen für die chemische Analyse. Mit Hilfe eines Aktors, der eine elektrische Größe in eine mechanische Stellgröße wandelt, können Ventile geöffnet oder geschlossen bzw. Mikropumpen angetrieben werden. Unter einem Aktor versteht man dementsprechend das Bindeglied zwischen technischen Prozessen und informationsverarbeitenden Systemen [Jan91].

3.1 Vorstellung unterschiedlicher Aktorprinzipien

Im Bereich der Mikromechanik lassen sich Aktoren in zwei große Gruppen einteilen. Hier stehen zum einen die verkleinerten, aber konventionell aufgebauten Aktoren, bei denen elektromagnetische Antriebsmechanismen dominant sind, zum anderen die Gruppe der über Lithographieverfahren herstellbaren Aktoren. Bei diesen entfällt eine mechanische Montage der einzelnen Teilkomponenten. Es ist somit möglich den Aktor im Batch-Prozeß zu produzieren, wodurch bei einer Massenfertigung ein geringerer Produktpreis erzielt wird.

3.1.1 Piezoelektrische Aktoren

Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an einen piezoelektrischen Kristall ändert dieser aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes seine Länge bei nahezu konstantem Volumen. Mit piezoelektrische Aktoren werden kleine Stellwege im Mikrometerbereich bei elektrischen Spannungen von einigen 100 V erreicht. Piezoelektrische Antriebsmechanismen lassen sich in verschiedene Antriebsformen unterscheiden: Zu den direkten Antrieben gehört der Längseffekt, hier erfolgt die Ausdehnung parallel zum elektrischen Feld, beim Quereffekt wird die Querkontraktion des Körpers genutzt, während beim Schereffekt eine Scherbewegung durch ein elektrisches Feld eine Drehung der polarisierten Ebene bewirkt. Bei den indirekten Antrieben wird die Weg-Längentransformation dadurch erreicht, daß die piezoelektrische Schicht entweder auf einem passiven Trägermaterial aufgeklebt wird oder daß zwei gegenphasig angesteuerte Schichten miteinander verbunden werden. Zu den indirekten Antrieben werden die Scheiben- oder Biegewandler gezählt [Roß94], [Koc97]. Mit Hilfe der Sputtertechnik lassen sich piezoelektrische Schichten wie z.B. Zinkoxid (ZnO) herstellen und lithographisch strukturieren. Damit wird eine Prozessierung im Batch-Prozeß ermöglicht [Blo90], [Des92].

Die Auslenkung eines idealen Piezoelementes resultiert aus der Transformation der elektrischen Energie W in die Federenergie des mechanisch federnden Elementes.

$$W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 = \frac{1}{2} \cdot C^* \cdot s^2 \quad \text{Gl. 3-1}$$

Da eine vollständige Transformation von elektrischer in mechanischer Energie nicht möglich ist, wird der Kopplungsfaktor k_{eff} eingeführt. Diese Materialkonstante ist davon abhängig, ob eine Kontraktion senkrecht oder parallel zum elektrischen Feld erfolgt. Der piezoelektrische Wandlungsfaktor w ist der Quotient aus dem mechanischen Weg s bei angelegter elektrischer Spannung U . Damit ergibt sich mit Gleichung 3-1:

$$w = k_{eff} \sqrt{\frac{C}{C^*}} \quad \text{Gl. 3-2}$$

$$s = w \cdot U \quad \text{Gl. 3-3}$$

In [Roß94] werden unterschiedlichen Wandlungsfaktoren für verschiedene Piezoaktoren beschrieben und hergeleitet.

3.1.2 Magnetostriktive Aktoren

Bei magnetostriktiven Aktoren ergibt sich durch Anlegen eines Magnetfeldes eine relative Längenänderung von bis zu 0,2%. Der Effekt basiert darauf, daß sich die sogenannten Weißschen Bezirke entsprechend der Magnetisierungsrichtung drehen und damit ihre Grenzen verschieben. Die zu erreichenden Stellwege, sowie die auftretenden Flächenkraftdichten von bis zu 20 MPa, sind vergleichbar mit den Eigenschaften piezoelektrischer Materialien [Zen96].

Der magnetostriktive Effekt, der bei Legierungen mit den Bestandteilen Eisen, Nickel oder Kobalt Dehnungen von 10 µm/m bis 30 µm/m verursacht, erreicht bei hochmagnetostriktiven Werkstoffen bis zu 2000 µm/m. Ein solches Material ist das bereits 1960 gefundene Terfenol-D, welches eine Curie-Temperatur von 380 °C sowie eine vielfach höhere Energiedichte als piezoelektrische Werkstoffe aufweist, wodurch der Bau von kleinen Wandlern mit großen Stellkräften ermöglicht wird [Cla94], [Goo94].

Magnetostriktive Schichten können ebenfalls durch Magnetronspuiten, als physikalisches Abscheidungsverfahren aus der Gasphase, auf unterschiedlichen Substraten hergestellt werden [Qua94a], [Fli94]. Die Hauptvorteile solcher Dünnschicht-Aktoren liegen in der Fernsteuerbarkeit, im einfachen Aufbau und in der Möglichkeit, hohe Antriebsfrequenzen zu erreichen. In [Lud98] werden entsprechend hergestellte Aktoren beschrieben, die als Antrieb von Mikropumpen eingesetzt werden. Als problematisch stellt sich jedoch die Erzeugung des benötigten Magnetfeldes heraus, da hierfür auf großvolumige, konventionelle Techniken zurückgegriffen werden muß, wodurch sich solche Aktoren nicht in ein aus mehreren Pumpen bestehendes chemisches Analysesystem integrieren lassen [Qua94b], [Qua95], [Qua96], [Qua97].

3.1.3 Aktoren auf Basis von Formgedächtnis-Legierungen

Die Eigenschaft von Formgedächtnis-Legierungen (FGL) bei Erwärmung eine vorher eingeprägte Hochtemperaturform einzunehmen, beruht auf einer Phasenumwandlung zwischen zwei Kristallstrukturen. Oberhalb der kritischen Temperatur T_{krit} liegt in den Metallen eine harte und hochfeste Austenit-Gitterstruktur vor, während unterhalb von T_{krit} sich eine weiche und leicht formbare Martensit-Gitterstruktur ausbildet.

Eine Struktur, die mit dem Formgedächtnis-Effekt in nur einer Richtung arbeitet, besitzt die Eigenschaft, eine Formänderung in der martensitischen Phase durch Erhitzen wieder rückgängig zu machen und wird dementsprechend als Einwegeffekt beschrieben. Zum Einprägen der Hochtemperaturform muß das Element einer Wärmebehandlung unterzogen werden, wodurch das Material eine homogene austenitische Gitterstruktur erhält. Bei der anschließenden Abkühlung findet eine erste martensitische Umwandlung statt. Im martensitischen Zustand (Niedertemperaturphase) kann dann die Formgedächtnis-Legierung beliebig verformt werden. Durch anschließendes Erwärmen erfolgt die Umwandlung in die austenitische Phase, bei der die Probe wieder die eingeprägte Hochtemperaturform einnimmt.

Beim Zweiwegeffekt kann sich die Formgedächtnis-Struktur sowohl an eine eingeprägte Hochtemperaturform als auch an eine Tieftemperaturform „erinnern“, die ebenfalls durch eine thermomechanische Vorbehandlung eintrainiert werden kann. Die Formänderung geschieht somit alleine durch Änderung der Temperatur [Lee97], [Koh97].

Einen großen Einfluß auf die Einsetzbarkeit eines FGL-Aktors hat die thermische Aktivierung, da sie für die Geschwindigkeit der Formänderung ausschlaggebend ist. Man unterscheidet dabei zwischen einer indirekten Wärmezufuhr über ein bewegtes, flüssiges oder gasförmiges Medium und der direkten Wärmezufuhr mittels Beheizung durch Stromzufuhr. Durch die benötigten Abkühlphasen lassen sich jedoch nur geringe Auslenkungsfrequenzen erreichen. In [Ben97] wird eine Mikropumpe beschrieben, die durch die Abkühlphase bedingt mit einer Pumpfrequenz von etwa 1 Hz auskommt. Erste Ventile, die auf Basis von Formgedächtnis-Legierungen arbeiten, wurden 1998 vom Forschungszentrum Karlsruhe vorgestellt [Mar98]. Mit Hilfe der Sputtertechnik lassen sich Formgedächtnis-Schichten aus NiTi herstellen und lithographisch strukturieren, wodurch dieses Akteurprinzip Batch-Prozeß fähig wird. Man erhält damit einen Mikroaktor der zwar mit geringen Frequenzen, dafür aber mit großen Stellwegen aufwarten kann.

3.1.4 Elektrochemische Aktoren

Das Prinzip der elektrochemischen Aktoren beruht auf einer Gasentwicklung, die bei Anlegen einer Gleichspannung von wenigen Volt einsetzt und dadurch in einem geschlossenen System einen Druck aufbaut. Durch Kurzschluß oder Umpolung kann der Druck wieder abgebaut werden. Je nach Anforderung läßt sich der elektrochemische Aktor mit unterschiedlichen Reaktionen betreiben.

Bei der Brennstoffzellenreaktion wird der Arbeitsdruck durch Gase erzeugt, die durch Elektrolyse gebildet werden. Bei Kurzschlußschaltung wird das erzeugte Gas wieder zu Wasser umgesetzt.

Reaktion an der positiven Elektrode:



Reaktion an der negativen Elektrode:



Bei der Elektrolyse erfolgt der Druckaufbau relativ langsam. Er ist von der Elektrodenfläche und der katalytischen Aktivität abhängig, wodurch sich Stellzeiten des Aktors von mehreren Sekunden bis hin zu einigen Minuten ergeben können.

Als Beispiel für eine Festkörperreaktion gilt die Reaktion an einer Silberelektrode in alkalischem Elektrolyt. Beim Druckaufbau entsteht an der Gegenelektrode Wasserstoff, während das Silber oxidiert wird.

Reaktion an der Silberelektrode:



Reaktion an der aus Kohle-Platin bestehenden Gegenelektrode:



Der Druckaufbau erfolgt hier in 10 s bis 60 s, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ändern der Verfahrensparameter variiert werden kann. Im Gegensatz zur Brennstoffzellenreaktion kann ein solcher Aktor ohne zusätzliche Energiezufuhr durch Kurzschließen der Elektroden zurückgesetzt werden. Des weiteren benötigt er keine Gas-trennung, wodurch eine Unterteilung in zwei Gasräume entfällt [Jan92].

Weitere elektrochemische Aktoren mit denen Stellwege von mehreren Millimetern möglich sind, werden in [Sew98] beschrieben.

3.1.5 Thermische Antriebe

Thermische Antriebsmechanismen werden in thermopneumatische und thermomechanische Effekte unterschieden.

Thermomechanische Aktoren basieren auf dem Bimetalleffekt, welcher auf den unterschiedlichen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α verschiedener Materialien beruht. Zur Herstellung eines Bimetalls fügt man zwei geeignete Werkstoffe bei Raumtemperatur fest zusammen. Erwärmt man dieses Bimetall gleichmäßig, beobachtet man eine Durchbiegung. Dieser Vorgang wird als Bimetalleffekt bezeichnet. Für mikrotechnische Aktoren auf Basis von Silizium ist einer der Werkstoffe für den Bimetalleffekt bereits vorgegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium beträgt nach [Büt91] $\alpha_{Si} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Als zweites Material bietet sich eine dünne Aluminiumschicht an, deren Ausdehnungskoeffizient mit $\alpha_{Al} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ um den Faktor 10 größer ist. Das Aufbringen der Aluminiumschicht kann mittels der Sputtertechnik durchgeführt werden, eine hierfür sinnvolle Schichtdicke liegt zwischen $3 \text{ }\mu\text{m}$ und $8 \text{ }\mu\text{m}$. Zur Erwärmung des Aktors bieten sich eindiffundierte Heizwiderstände an. Durch die so erzeugte Wärme dehnt sich das Metall stärker, als das darunter befindliche Silizium aus. Die sich dabei ergebenden mechanischen Spannungen, führen zu einer Auslenkung der Siliziummembran. Je nach Platzierung der Metallschicht auf der Aktormembran kann die Bewegungsrichtung geändert werden.

Beim thermopneumatischen Effekt wird dagegen eine mit Flüssigkeit gefüllte und danach verschlossene Kammer aufgeheizt. Durch die damit verbundene Druckänderung kann eine elastische Membran ausgelenkt werden. Die Leistungsaufnahme eines solchen thermischen Antriebes ist aufgrund der auftretenden Wärmeverluste mit $0,1 \text{ W}$ bis 2 W recht groß. Die Ansprechzeiten liegen bei wenigen Millisekunden für das Aufheizen des Aktors und in der Größenordnung von $100 \text{ Millisekunden}$ für das Abkühlen, wobei Stellwege von bis zu $100 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden können [Zen96]. Durch Verdampfen der Flüssigkeit in einer nur teilgefüllten Kammer kann der Energieverbrauch reduziert und die erreichten Kräfte gesteigert werden. Als Heizstrukturen bieten sich hier ebenfalls eindiffundierte Widerstandswannen oder Dünnschichtwiderstände an.

3.1.6 Elektrostatischer Aktor

Ein elektrostatischer Aktor besteht aus einer festen und einer beweglichen Elektrode. Der Elektrodenabstand liegt zwischen 5 µm und 20 µm, mindestens auf einer Elektrode sollte eine Isolierschicht vorhanden sein. In Analogie zum Plattenkondensator bildet sich nach Anlegen einer Spannung U zwischen den beiden Elektroden ein elektrisches Feld aus, dessen Feldstärke E gleich dem Quotient aus der angelegten Spannung und dem Elektrodenabstand d ist. Mit dem Flächeninhalt A einer Elektrode und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 ergibt sich die zwischen den Elektroden wirkende Kraft F zu:

$$F = \frac{U^2}{d^2} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot A}{2} \quad \text{Gl. 3-10}$$

In Gleichung 3-10 wird davon ausgegangen, daß sich zwischen den Elektroden Luft mit der Dielektrizitätszahl $\epsilon_r = 1$ befindet. Durch Anlegen der elektrischen Spannung wird die flexible Elektrode von der starren Gegenelektrode angezogen. Nach Abschalten der Spannung bewegt sich die flexible Elektrode durch mechanische Rückstellkräfte in ihre Ausgangslage zurück. Die typischen Betriebsspannungen für elektrostatische Aktoren liegen zwischen 100 V und 400 V. Durch die geringe Reichweite der elektrostatischen Kräfte wird jedoch nur ein Stellweg von einigen Mikrometern erreicht, die Ansprechzeit eines solchen Aktor liegt im Bereich von weniger als einer Millisekunde.

Da sich sowohl die beiden thermischen Antriebsmechanismen wie auch der vorgestellte elektrostatische Aktor hervorragend für eine einfache Fertigung im Batch-Prozeß eignen, sollen alle drei Varianten mikrotechnisch realisiert und für den Einsatz als Aktor in mikrofluidischen Komponenten für chemische Analysesysteme untersucht werden.

3.2 Mikrotechnische Realisierung

Sowohl zum Antrieb von Mikropumpen, als auch zum Öffnen und Schließen von Ventilen wird ein Aktor benötigt, mit dessen Hilfe eine dünne Siliziummembran ausgelenkt werden kann. Der Membranhub sollte zwischen 10 µm und 30 µm liegen, so daß der Durchfluß bei einem geöffneten Ventil hinreichend groß wird und es gegenüber auftretenden Luftbläschen ausreichend tolerant ist. Damit die vom Aktor für eine entsprechende Membrandurchbiegung geforderte Kraft nicht zu groß wird, soll die Kantenlänge der Membran mit einem Wert zwischen 3 mm und 6 mm relativ breit gewählt werden. Zunächst soll die Membran des Aktors getrennt betrachtet werden. Von Interesse ist dabei der Zusammenhang zwischen der auf die Membran aufgebrachten Kraft und ihrer Auslenkung. Für kleine Auslenkungen ist dieser Zusammenhang linear, die Weg-Kraft-Kennlinie flacht jedoch bei großen Auslenkungen deutlich ab. Im Anschluß werden verschiedene Heizstrukturen vorgestellt, mit deren Hilfe den thermischen Antrieben die notwendige Energie zugeführt wird. Danach wird die technologische Herstellung eines thermopneumatischen-, eines Bimetalls- und eines elektrostatischen Aktors beschrieben.

3.2.1 Berechnung der Federkonstanten einer quadratischen Membran

Abbildung 3.1 zeigt die Seitenansicht einer quadratischen Membran, die in der Mitte über eine Versteifung (einen Boss) verfügt. Mit Hilfe dieses Bosses kann bei einem Ventil eine Öffnung verschlossen oder geöffnet werden. Durch Auslenkung der Membran aus ihrer Ruhelage entsteht eine Gegenkraft F , die im Wesentlichen aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Dies ist zum einen die vom Biegemoment auf die Membranelemente verursachte, zum anderen die vom Strecken der Membran bei Durchbiegung herrührende Kraftkomponente. In [Roß94] wird Gleichung 3-11 ausführlich hergeleitet und beschrieben, so daß sich hier nur auf das Ergebnis bezogen werden soll:

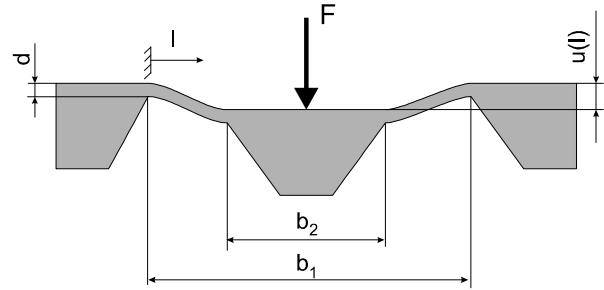


Abb. 3.1 Quadratische Siliziummembran mit Boss

$$F_{Boss} = \frac{16 \cdot u(l) \cdot E \cdot d^3 \cdot \ln\left(\frac{b_2}{b_1}\right)}{3 \cdot (b_1 - b_2) \left[(b_1 + b_2) \cdot \ln\left(\frac{b_2}{b_1}\right) + 2 \cdot (b_1 - b_2) \right]} + \frac{8 \cdot [(b_1 - b_2) - \sqrt{((b_1 - b_2)^2 + 4 \cdot u(l)^2)}] \cdot u(l) \cdot E \cdot d}{\sqrt{((b_1 - b_2)^2 + 4 \cdot u(l)^2)} \cdot \ln\left(\frac{b_2}{b_1}\right)} \quad \text{Gl.3-11}$$

Zur Verifizierung dieser Abschätzung wurden verschiedenen Boss-Membranen aus Silizium naßchemisch strukturiert und vermessen. In Abbildung 3.2 wird exemplarisch die Weg-Kraft-Kennlinie für eine 18 µm dicke Membran mit einem Boss ($b_1 = 4000 \mu\text{m}$, $b_2 = 1190 \mu\text{m}$) dargestellt. Die Membrandicke konnte unter einem Meßmikroskop auf etwa $\pm 1 \mu\text{m}$ genau ermittelt werden. Die Meßkurve wurde mittels einer speziell entwickelten mechanischen Prüfvorrichtung [Gün98] aufgenommen. Die mit Gleichung 3-11 abgeschätzte Kennlinie zeigt eine gute Übereinstimmung mit der aufgenommenen Meßreihe. Durch Variation der Membrandicke, innerhalb der Meßtoleranz um 1 µm, konnte eine nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Membrandurchbiegung erreicht werden. Für die Auslegung von Aktoren muß jedoch berücksichtigt werden, daß hier keine Punktlast, sondern eine Flächenlast vorliegt. Die Umrechnung zwischen Flächen- und Punktlast ist mittels Gleichung 3-12 leicht möglich, wobei p den Druck, F die Kraft und A die Membranfläche bezeichnen.

$$p = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. 3-12}$$

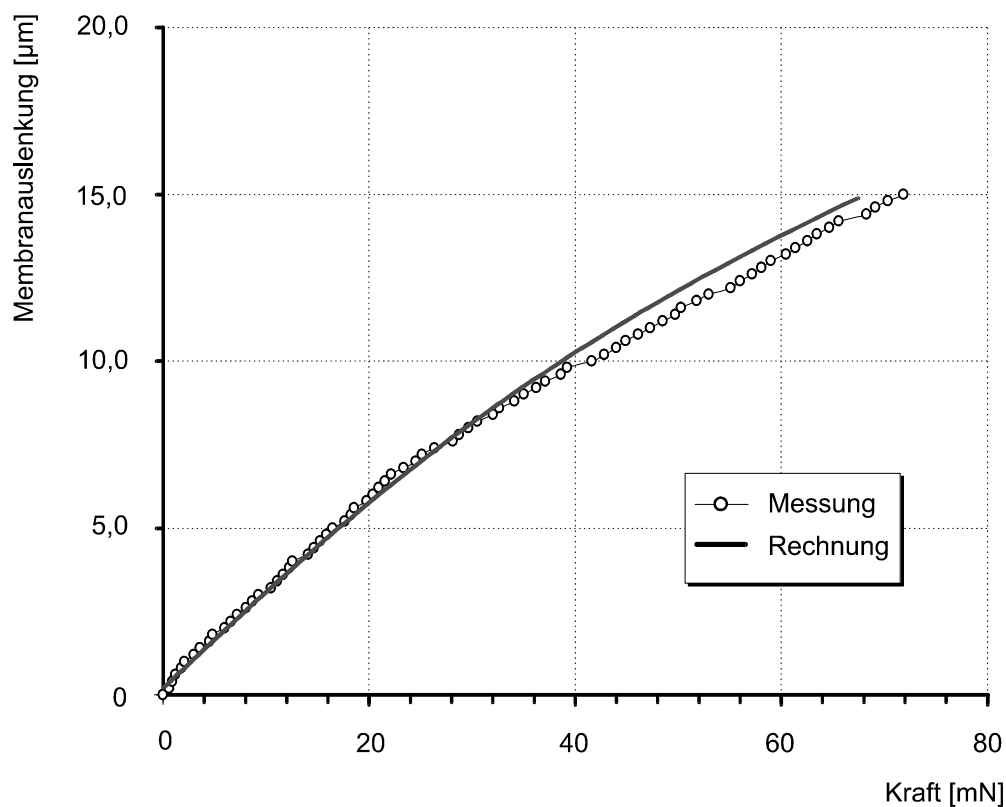


Abb. 3.2 Kraft-Weg Kennlinie einer Siliziummembran

3.2.2 Herstellung von Mikroheizern und Temperatursensoren

Mikroheizer bestehen aus stromdurchflossenen Widerständen, die entweder aus ein-diffundierten Widerstandswannen oder Dünnschichtwiderständen aus Metall bestehen. Durch Diffusion erzeugte Widerstandswannen wurden bereits ausführlich in Kapitel 2.5 beschrieben, so daß hier nur auf die mit der Sputtertechnik hergestellten Dünnschichtwiderstände eingegangen werden soll.

Der elektrische Widerstand R einer Leiterbahn läßt sich mit Hilfe des spez. Widerstandes ρ , des Leiterbahnquerschnitts A und der Leiterbahnlänge l bestimmen.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Gl. 3-13}$$

Für die elektrische Leistung P gilt mit dem Strom I :

$$P = U \cdot I = I^2 \cdot R \quad \text{Gl. 3-14}$$

Um sicherzustellen, daß die Wärmeenergie bei Betrieb des Mikroheizers nicht bereits in der Zuleitung abgegeben wird, muß dafür gesorgt werden, daß der Widerstand in der Heißstruktur deutlich größer als der in der Zuleitung ist. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß die Leiterbahnbreite im Bereich der Heizstruktur um mindestens den Faktor

10 schmäler als in der Zuleitung ist.

Der elektrische Widerstand ist temperaturabhängig und nimmt bei einem metallischen Leiter (Kaltleiter) mit steigender Temperatur zu. Nach [Her89] gilt für die Temperaturänderung ΔT mit einem Widerstandswert R_0 (gemessen bei 20 °C) und dem Widerstand R bei der Temperatur T der Zusammenhang:

$$T = \frac{\frac{R}{R_0} - 1}{\alpha} \quad \text{Gl. 3-15}$$

Der Temperaturkoeffizient α ist experimentell für Aluminium zu $\alpha = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ bestimmt worden und stimmt damit recht gut mit Werten aus der Literatur [Heu91] $\alpha = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ überein. Der spezifische Widerstand für Aluminium hat sich zu $\rho = 2,5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ergeben. Bei einer gesputterten Goldschicht ergab sich der Temperaturkoeffizient α dagegen zu $0,98 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$, wobei sich für den spezifischen Widerstand ein Wert von $\rho = 6,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ einstellte. Abbildung 3.3 zeigt eine REM-Aufnahme von drei dicht beieinander liegenden Dünnschichtwiderständen aus Aluminium, ihr Widerstandswert liegt bei je 20 Ω . Die beiden äußeren Widerstände können als Heizelement parallel geschaltet werden, wohingegen an der mittleren Leiterbahn der temperaturabhängige Widerstand bestimmt werden kann. Abbildung 3.5 zeigt den Einsatz eines Dünnschichtwiderstandes als Temperatursensor, der zur leichteren Kontaktierung bereits auf einen Sockel gebondet ist, während in Abbildung 3.6 die entsprechende Temperatur-Widerstandskurve darstellt.

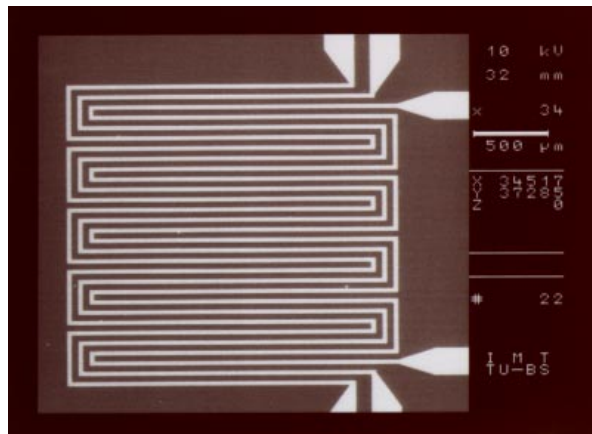


Abb. 3.3 REM-Aufnahme von drei Dünnschichtwiderständen aus Aluminium

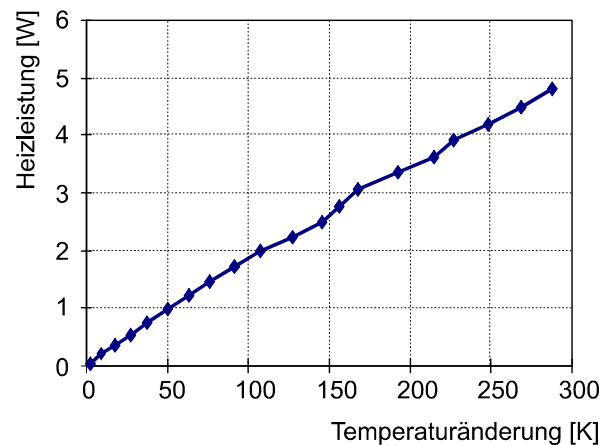


Abb. 3.4 Heizleistung eines 10 Ω Mikroheizers aus Aluminium im Spannungsbereich von 0 V bis 14 V

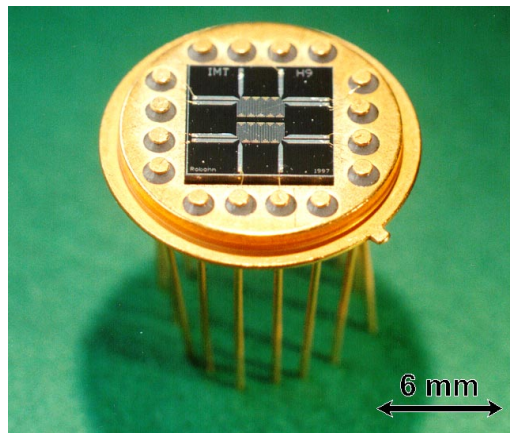


Abb. 3.5 In ein Gehäuse gebondeter Temperatursensor

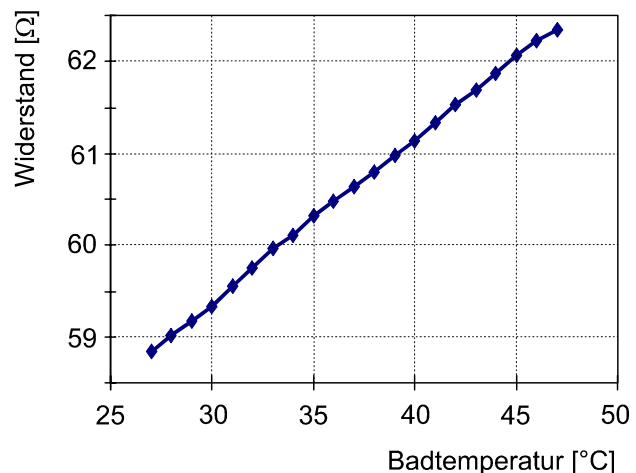


Abb. 3.6 Im Einsatz als Temperatursensor wurde ein 59 Ω Widerstand in ein temperiertes Wasserbad gehalten

Kombiniert man einen Temperatursensor über eine entsprechende Ansteuerelektronik mit einem Mikroheizer, so erhält man ein Regelsystem, mit dem die Möglichkeit besteht chemische Reaktionen bei definierten Temperaturen ablaufen zu lassen.

3.2.3 Entwicklung eines thermopneumatischen Aktors

Der zu entwickelnde thermopneumatisch arbeitende Aktor besteht aus einer mit Flüssigkeit gefüllten Antriebskammer, die einerseits von einer dünnen, etwa 15 μm dicke Siliziummembran und andererseits von einer starren Glas-Deckplatte aus Pyrex abgeschlossen wird. Ein Dünnschichtaktor aus drei parallel geschalteten Goldwiderständen befindet sich im Kammerinneren und dient als Mikroheizer.

3.2.3.1 Technologische Realisierung

Abbildung 3.7 zeigt die einzelnen technologischen Herstellungsschritte. Auf ein 360 μm dickes Siliziumsubstrat wird beidseitig ein 100 nm dickes LPCVD-Nitrid sowie ein 600 nm dickes Plasmaoxid abgeschieden (Abb. 3.7a). Das Oxid wird mittels Fotolack maskiert und in gepufferter Flußsäure geätzt (Abb. 3.7b). Die Oxidschicht dient im folgenden Phosphorsäureätzschritt als Maskierschicht für das darunter befindliche Nitrid (Abb. 3.7c). Nach einem anschließenden Reinigungsschritt wird die 345 μm tiefe Kammer in 30 %iger KOH bei 70 °C strukturiert. Hierbei wird gleichzeitig ein 30 μm tiefer v-Kanal geätzt unter dem, nach Abschluß des Bondprozesses, die Leiterbahnen zum Mikroheizer verlaufen werden. Durch 20 minütiges Schwenken der Probe in 40 %iger Flußsäure wird die verbleibende Maskierschicht entfernt (Abb. 3.7d).

Das Unterteil des Aktors besteht aus einer Glasplatte mit einem Mikroheizer. Dazu wird auf das Pyrexsubstrat eine 200 nm dicke Goldschicht aufgesputtert (Abb. 3.7e), mit Fotolack maskiert und entsprechend Kapitel 2.7 strukturiert (Abb. 3.7f). Mit Hilfe der anodischen Bondtechnik werden beide Proben zusammengefügt.

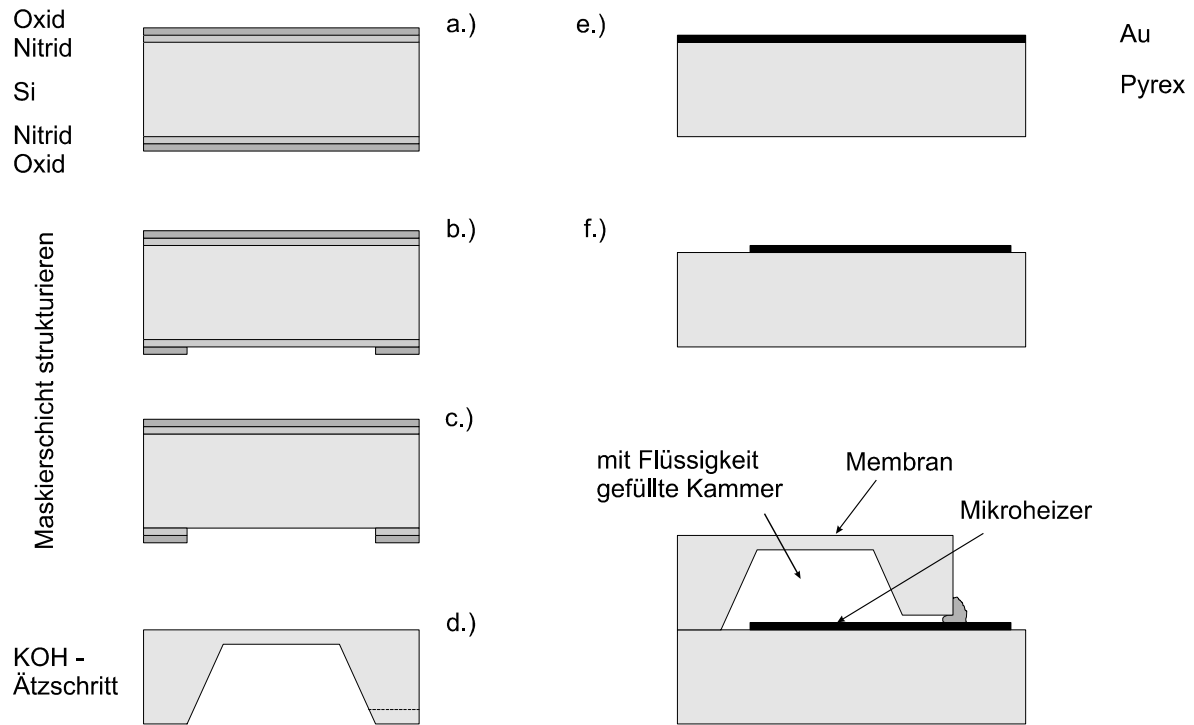


Abb. 3.7 Technologische Herstellungsschritte für die Fertigung eines thermopneumatischen Aktors

Da alle Aktorkammern mit Flüssigkeit gefüllt werden sollen, empfiehlt es sich, vor der Vereinzelung der Aktoren sämtliche Kammern eines Substrats gleichzeitig zu befüllen und gasdicht zu verschließen. Dies erreicht man mit einer Vakuumbefüllvorrichtung. Durch Evakuieren eines zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllten Behälters, auf dessen Boden sich die zu befüllende Probe befindet, wird die Luft aus den Aktorkammern gesaugt, so daß beim anschließenden Belüften die das Substrat umgebende Flüssigkeit in die Kammern nachströmt. Nachdem das Befüllloch mit Epoxidharz verschlossen ist, können die Aktoren mit Hilfe einer Wafersäge vereinzelt werden.

3.2.3.2 Abschätzung des Aktorstellweges

Grundlage des Abschätzverfahrens ist die Inkompressibilität von Flüssigkeiten. Durch Temperaturerhöhung dehnt sich die in der Kammer eingeschlossene Flüssigkeit aus und vergrößert das Kammervolumen um den Betrag V_{Plus} :

$$V_{Plus} = \beta \cdot V_0 \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 3-16}$$

Dabei wird mit β der Ausdehnungskoeffizient der verwendeten Flüssigkeit, mit V_0 das

Kammervolumen und mit ΔT die Temperaturänderung durch den Mikroheizer bei angelegter Spannung beschrieben. Für den hier angenommenen statischen Fall läßt sich damit die Volumenzunahme der Flüssigkeit durch ihre thermische Ausdehnung mittels Gleichung 3-16 berechnen und diese mit dem Volumen einer um den Weg u durchgebogenen Membran gleichsetzen. Zur überschlägigen Ermittlung des unter der durchgebogenen Membran entstandenen Volumens kann das Rotationsvolumen um die Mittelachse der Membran bestimmt werden:

$$V_{Plus} = \pi \cdot \int_0^{u_{max}} [f(u)]^2 du \quad \text{Gl. 3-17}$$

Der dadurch entstandene Fehler gegenüber einer Volumenberechnung mittels des Simulationsprogramms ANSYS liegt bei einer 20 μm durchgebogenen und 4 mm x 4 mm großen Membran bei 9,6%. Das Volumen V_{Plus} unter einer quadratischen Membran mit der Seitenlänge a bei einer Auslenkung von u läßt sich auch über das Kugelvolumen grob abschätzen:

$$V_{Plus} = \frac{\pi}{12} \cdot a^2 \cdot u \quad \text{Gl. 3-18}$$

Der Fehler liegt hierbei dann bei 22,3%.

Zur Berechnung der Volumenzunahme der Flüssigkeit benötigt man ihren Volumenausdehnungskoeffizienten β . Für Wasser ist β jedoch nicht konstant, sondern abhängig von der Temperatur. Aus dem VDI-Wärmeatlas wurden folgende Werte für flüssiges Wasser entnommen [Str97]:

T [°C]	25	50	75	100	150	200	250
$\beta [10^{-3} \text{ K}^{-1}]$	0,2594	0,4572	0,6118	0,7494	1,026	1,374	1,954

Tab. 3.1 Temperatureausdehnungskoeffizient β für Wasser

Bei Temperaturen über 100°C ist Wasser nur bei erhöhtem Druck flüssig. Im folgenden wird deshalb davon ausgegangen, daß in der Aktorkammer der entsprechende Druck entsteht und sich keine Wasserdampfblasen bilden. Für den temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten β ändert sich damit die Beziehung von Gleichung 3-16 zu:

$$V_{Plus} = V_0 \cdot \int_{T_0}^{T_1} \beta(T) dT \quad \text{Gl. 3-19}$$

Durch eine Funktion vierten Grades für $\beta(T)$ lassen sich die Werte aus Tabelle 3.1 gut angleichen. Abbildung 3.8 zeigt den Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung ΔT und dem Stellweg u eines thermopneumatischen Aktors mit einer $2766 \mu\text{m}$ großen und $25 \mu\text{m}$ dicken Membran. Für ein gegebenes ΔT auf der linken Ordinate kann auf der gemeinsamen Abszisse über die Funktion $\Delta T(\Delta V)$ das zugehörige ΔV abgelesen werden. Auf der rechten Ordinate kann dann über die Funktion $u(\Delta V)$ der zu diesem ΔV gehörige Weg u bestimmt werden. Als Referenztemperatur wurde T_0 gleich 20°C angenommen. Für eine Erwärmung der Flüssigkeit auf 80°C ergibt sich damit eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 60 \text{ K}$, woraus eine Membranauslenkung von $12 \mu\text{m}$ folgt.

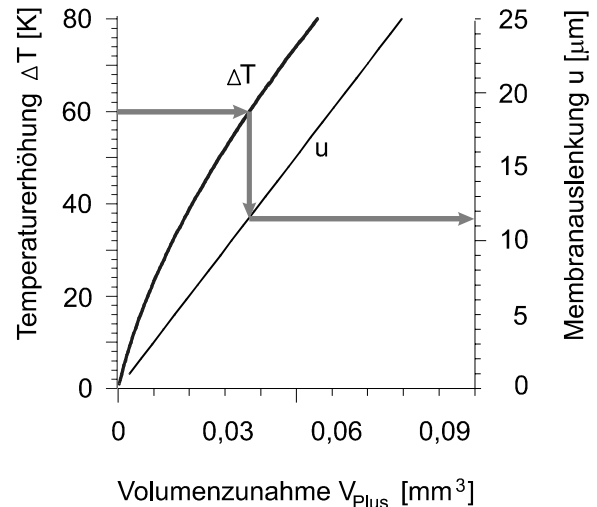


Abb. 3.8 Membranauslenkung in Abhängigkeit der Temperaturänderung

3.2.3.3 Meßtechnische Charakterisierung

In Abbildung 3.9 ist die Auslenkung u eines thermopneumatischen Aktors in Abhängigkeit des Heizstroms I über der Zeit aufgeführt. Der Mikroheizer hat bei Raumtemperatur einen Widerstand von 81 Ohm . Bei einer angelegten Spannung von 6 V fließt ein Strom von 60 mA . Dies entspricht einer Erwärmung von etwa 60 K . Dabei biegt sich die Aktormembran um $17 \mu\text{m}$ durch und stimmt damit in der Größenordnung mit der in Abbildung 3.8 abgeschätzten Durchbiegung von $12 \mu\text{m}$ überein. Die lange Ansprechzeit von 11 Sekunden ist auf das große, mit Wasser gefüllte Kammervolumen zurückzuführen. Bei Einsatz dieses Aktortyps für mikrofluidische Komponenten mit kürzeren Ansprechzeiten muß das Kammervolumen und damit die aufzuheizende Flüssigkeitsmenge entsprechend verringert werden. Eine weitere Möglichkeit, mit einem thermopneumatischen Aktor große Stellwege und kurze Ansprechzeiten zu erreichen, besteht darin, die Kammer nicht vollständig mit einer Flüssigkeit, sondern mit einem Gas-Flüssigkeitsgemisch zu befüllen. Durch Zufuhr von thermischer Energie entsteht dann ein Gemisch aus trockenem, gesättigtem Dampf und Flüssigkeit. Die Drucksteigerung in der Kammer ist somit abhängig vom Dampfdruckverlauf der verwendeten Flüssigkeit. Der Dampfdruck selbst ist nicht vom Volumen abhängig, sondern nur eine Funktion der Temperatur. Ist ein Wertepaar aus Druck p und Temperatur T bekannt, so läßt sich die Dampfdruckkurve in erster Näherung durch die Formel von Clausius-Claperon beschreiben:

$$p \approx p_0 \cdot e^{\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}$$

Gl. 3-20

Die erzeugten Kräfte sind bei höheren Temperaturen so groß, daß teilweise die Aktormembranen herausgesprengt werden, so daß eine Strom / Spannungsbegrenzung notwendig ist. Die Membrandurchbiegung ist mit einem optischen Meßsystem der Firma *ATOS GmbH* aufgenommen worden.

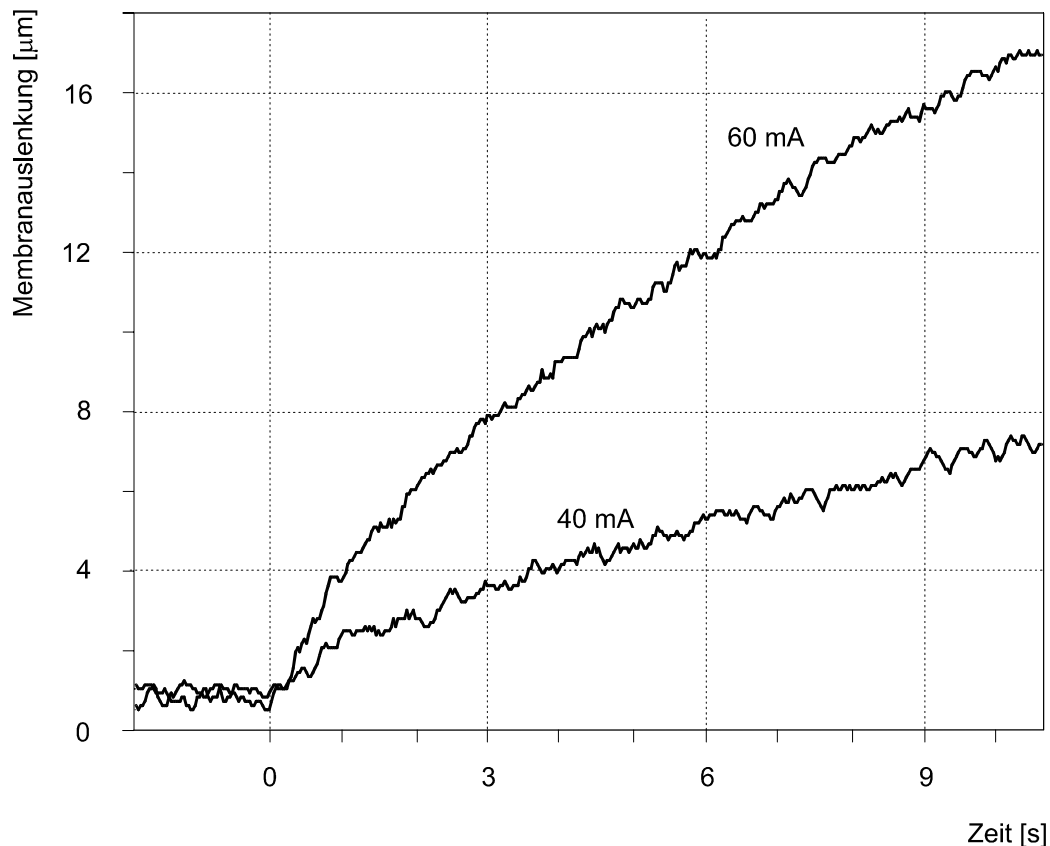


Abb. 3.9 Membranauslenkung eines thermopneumatischen Mikroaktors

3.2.4 Der Bimetallaktor

Das Funktionsprinzip der als Aktor eingesetzten Siliziummembran basiert, wie bereits in Kapitel 3.1.5 erwähnt, auf dem thermomechanischen Effekt - dem Bimetalleffekt. Auf einer dünnen etwa 20 µm dicken Siliziummembran wird eine Metallschicht mit einem zum Silizium deutlich unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten α abgeschieden. Die für eine Auslenkung notwendige zuzuführende Wärmeenergie kann dabei über Heizwiderstände erzeugt werden (siehe Kapitel 3.2.2). Entsprechend Abbildung 3.10a können die Widerstände entweder durch Diffusionswannen in der Siliziummembran oder bei geschicktem Layout durch gleichzeitige Nutzung der aufgetragenen Metallschicht als Dünnschicht-Heizwiderstand hergestellt werden (Abb. 3.10b). Die zweite Möglichkeit ist technologisch wesentlich leichter zu realisieren, hat jedoch den Nachteil, daß bei gleicher Heizleistung die erreichten Stellwege des Aktors geringer ausfallen.

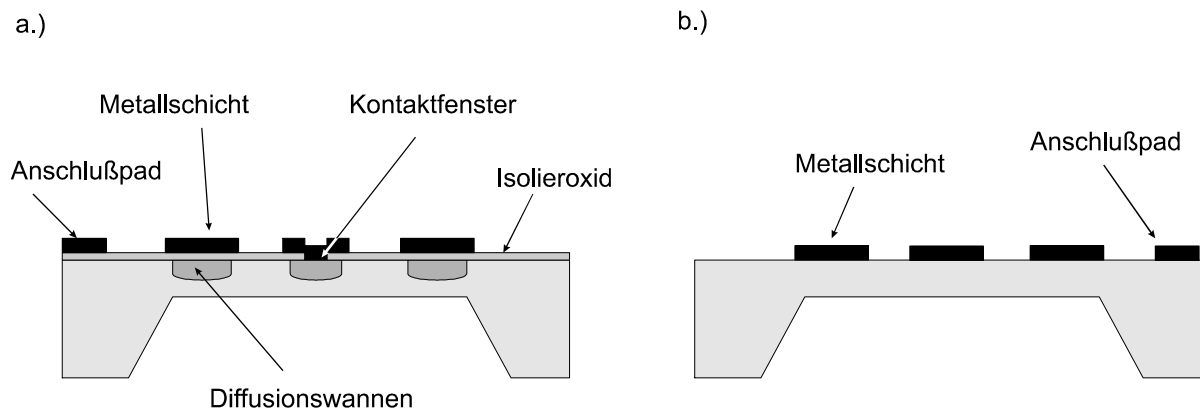


Abb. 3.10 Die zur Ansteuerung eines Bimetallaktors notwendige Wärmeenergie kann mittels eindiffundierter Widerstandswannen a.) oder mit Dünnschichtwiderständen b.) erzeugt werden

Durch die Position der auf die Siliziummembran aufgetragenen Metallschicht kann entsprechend Abbildung 3.11 die Richtung der Membranauslenkung festgelegt werden. Ein maximal nach oben gerichteter Membranhub läßt sich dadurch erreichen, daß sich die Metallschicht im Membranzentrum befindet (Abb. 3.11a). Diese Variante wird zweckmäßigerweise bei „normally-closed“ Ventilen und öffnenden Schaltern eingesetzt. Wird dagegen die Metallschicht am Membranrand angeordnet, so biegt sich die Membran nach unten durch. Kombiniert man beide Möglichkeiten erhält man einen Aktor, der sich je nach Ansteuerung in beide Richtungen bewegen kann.

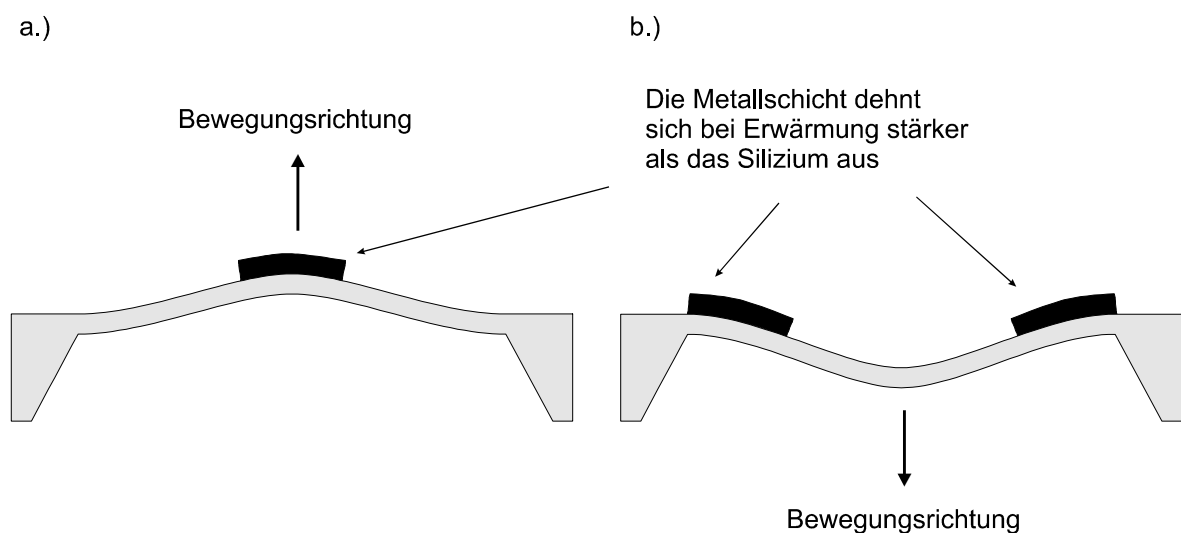


Abb. 3.11 Durch entsprechende Positionierung der Metallschicht auf einer Siliziummembran kann diese sich in beide Richtungen bewegen

Die technologische Realisierung eines Bimetallaktors, der sich in beide Richtungen auslenken läßt und über eindiffundierte Heizwiderstände verfügt, wird in Abbildung 3.12 gezeigt. Auf einem Siliziumsubstrat wird ein 100 nm dickes LPCVD-Nitrid, sowie

ein 600 nm dickes PECVD-Oxid abgeschieden (Abb. 3.12a). Nachdem auf der Substratunterseite die Fenster für die Aktormembran in der Nitridschicht geöffnet worden sind, wird die Probe solange mit KOH geätzt, bis eine 20 μm dicke Siliziummembran stehen bleibt (Abb. 3.12b, 3.12c). Zurückbleibende Maskierschichten müssen durch Ätzen in Flußsäure entfernt werden. Als Maskierschicht für die anschließende Diffusion wird ein 500 nm dickes thermisches Oxid abgeschieden und strukturiert (3.12d). Nach der 30 Minuten andauernden Phosphordiffusion haben die Widerstandswannen eine Tiefe von etwa 1,5 μm erreicht (Abb. 3.12e). Die verbleibende Oxidmaske wird durch flächiges Ätzen in gepufferter Flußsäure vollständig entfernt. Zur Isolation der später aufzubringenden Metallschicht wird auf der Probe erneut ein Oxid abgeschieden, in das Kontaktlöcher zur Kontaktierung der Dotierwannen geätzt werden (Abb. 3.12f). Als Metallschicht wird 3 μm dickes Aluminium aufgesputtert und strukturiert (Abb. 3.12f, 3.12g). Die Aluminiumschicht wird einerseits als Leiterbahn zur Kontaktierung der Heizwiderstände genutzt, andererseits sorgt sie bei Erwärmung mit ihrem um den Faktor 10 größeren Temperatúrausdehnungskoeffizienten für die Durchbiegung der Siliziummembran.

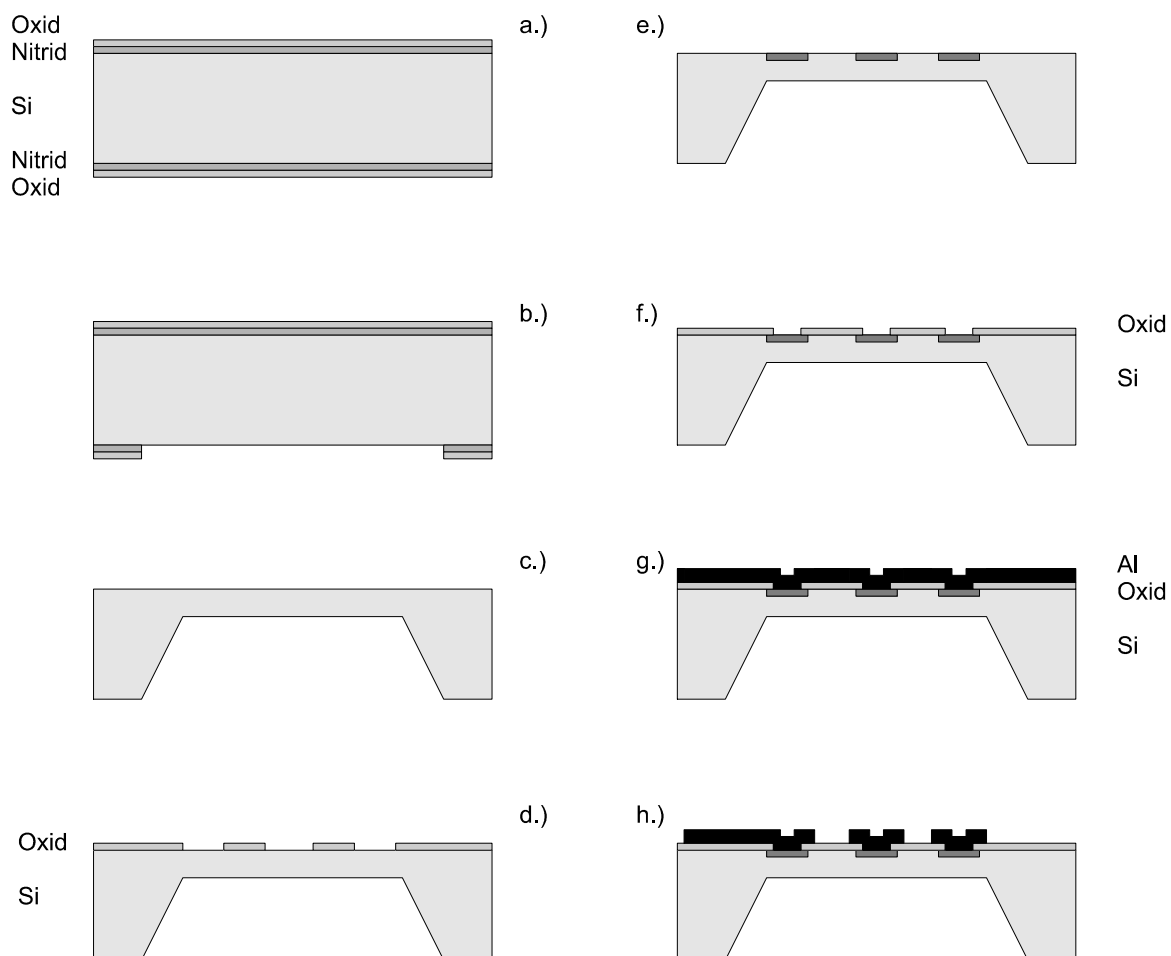


Abb. 3.12 Technologische Herstellungsschritte für die Fertigung eines Bimetallaktors

Die Bimetallaktoren bestehen aus einer 20 μm dicken Siliziummembran mit einer Seitenlänge von 4000 μm . Die in Abbildung 3.13a dargestellte äußere Diffusionswanne ist 260 μm breit und 9000 μm lang. Über ihr befindet sich, elektrisch isoliert durch ein 600 nm dickes Oxid, die 3 μm dicke und 490 μm breite Aluminiumschicht. Um die Membran auch nach oben auslenken zu können wird im Membranzentrum neben einer Aluminiumschicht ebenfalls eine Widerstandswanne mit den Abmessungen 195 μm x 4000 μm eindiffundiert.

Als Alternative wird eine zweite Variante realisiert. Dabei wird auf die Diffusionswannen verzichtet, so daß das Aluminium auch als Dünnschicht-Mikroheizer mitverwendet wird. Die Aluminiumschicht wird dazu in Form einer langen, meanderförmigen Leiterbahn mit einer Breite von 70 μm ausgeführt (Abbildung 3.13b).

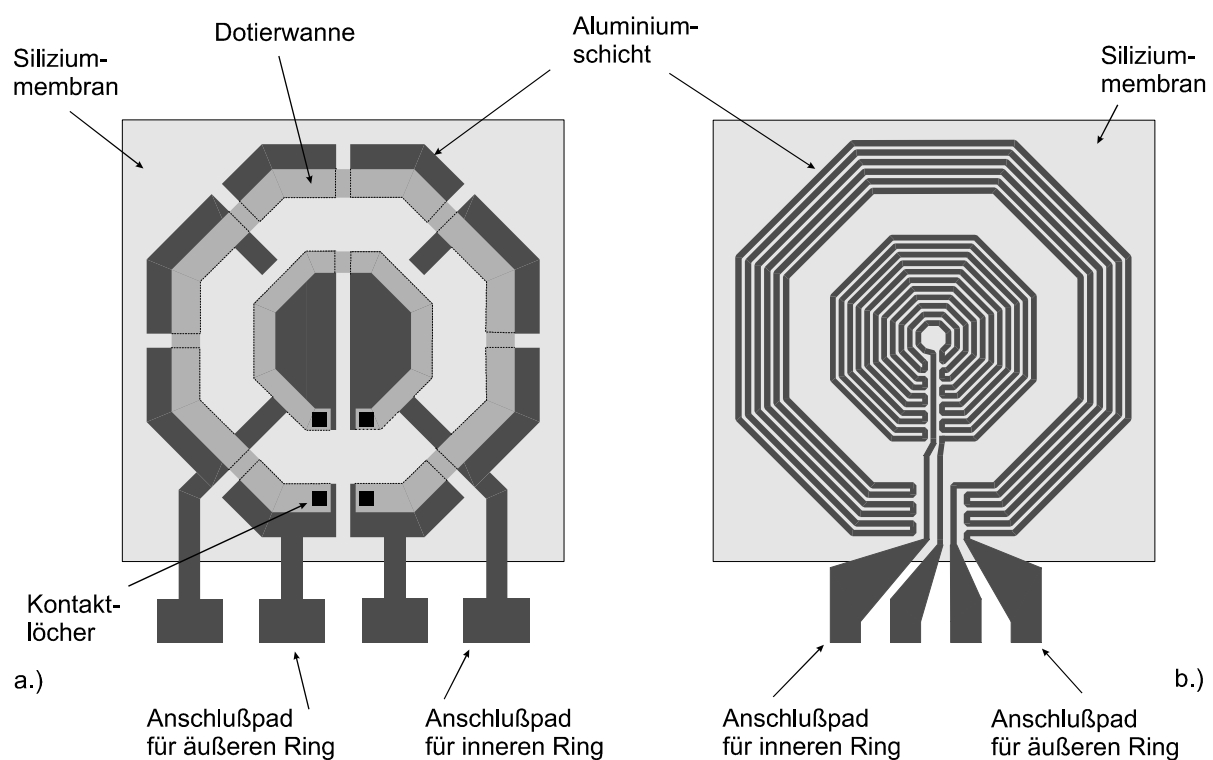


Abb. 3.13 Geometrie der Bimetallaktoren

3.2.4.1 Abschätzung der Aktorauslenkung mittels FEM

Zur Modellierung des Bimetallaktors in *ANSYS* kann zur dreidimensionalen Nachbildung des Aktors ein Volumenmodell oder zur zweidimensionalen Nachbildung ein Flächenmodell herangezogen werden [Kle90], [Bat90], [Mül94], [Sal89]. Die Unterschiede beider Methoden liegen in den zu verwendenden FEM-Elementen, dem Aufwand in der Modellgenerierung und der benötigten Rechenzeit. In den Ergebnissen unterscheiden sich beide Verfahren jedoch nur geringfügig. So ergibt sich für die Auslenkung einer 20 μm dicken Membran bei einer Temperaturerhöhung von $\Delta T = 80 \text{ K}$ und einer 3 μm aufgesputterten Aluminiumschicht eine Abweichung von maximal 9,1 % (Tabelle 3.2).

	2D „Shell91“	3D „Solid45“
inneren Ring geheizt	21,8 μm	24 μm
äußeren Ring geheizt	-12,15 μm	-12,1 μm

Tab. 3.2 Vergleich zwischen berechneter Membranauslenkung mittels Flächen- u. Volumenmodell

Nachteile des dreidimensionalen Modells, welches mit dem Ansys-Element „Solid45“ erzeugt wird, sind der große Aufwand in der Generierung des Modells, sowie die benötigte lange Rechenzeit. Bei realen Bimetallaktoren befindet sich zwischen der Aluminiumschicht und der Siliziummembran eine Isolierschicht aus Siliziumoxid (Abbildung 3.10). Diese Schicht ist im Verhältnis zur Dicke der Siliziummembran sehr dünn, so daß ihr mechanischer Einfluß vernachlässigt werden kann und auf eine Nachbildung im Volumenmodell verzichtet wird.

Zur zweidimensionalen Nachbildung eignet sich das Schalenelement „Shell91“. Es dient zur Nachbildung dünner Verbundmaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften, so daß sich die Oxidschicht leicht berücksichtigen läßt. Weitere Vorteile des Flächenmodells sind der vergleichsweise geringe Aufwand in der Modellierung und die deutlich kürzere Rechenzeit.

Auf die Nachbildung der unterschiedlichen Heizkonzepte ist verzichtet worden. Statt dessen wird eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der jeweils geheizten Aluminiumschicht und dem direkt darunterliegenden Bereich der Siliziummembran angenommen. Die geheizten Bereiche wurden gegenüber den Ungeheizten für diese Abschätzung scharf abgetrennt. Als Referenztemperatur wurde 20 °C angenommen.

Als Längeneinheit für die Modellierung wurden Mikrometer gewählt, da bei Verwendung von SI-Einheiten Rundungsfehler in *ANSYS* aufgetreten sind. Aus diesem Grund müssen die dimensionsbehafteten Größen wie Materialwerte und Kräfte entsprechend Tabelle 3.3 auf die Längeneinheit Mikrometer normiert werden. Durch Aktivieren der Option „Nlgeom“ können in *ANSYS* geometrische Nichtlinearitäten bei großen Durchbiegungen berücksichtigt werden.

	SI-Einheiten	auf μm normierte Einheiten
E-Modul	$1,69 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$	$1,69 \cdot 10^5 \text{ kg/(s}^2\mu\text{m)}$
Schubmodul	$0,34 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$	$0,34 \cdot 10^5 \text{ kg/(s}^2\mu\text{m)}$
Poisson-Zahl	0,066	0,066
therm. Ausdehnungs-koeffizient	$2,54 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$2,54 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Dichte	2329 kg/m^3	$2329 \cdot 10^{-18} \text{ kg/\mu m}^3$
Kräfte	1 N	$10^6 \text{ kg } \mu\text{m/s}^2$

Tab. 3.3 Auf μm normierte Einheiten dimensionsbehafteter Größen zur Berechnung der Auslenkung von Siliziummembranen

Abbildung 3.14 zeigt das Simulationsergebnis eines Bimetallaktors, dessen innerer Heizwiderstand eine Temperaturerhöhung von 80 K bewirkt hat. Die $20 \mu\text{m}$ dicke und $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ große Siliziummembran, auf deren Oberseite eine $3 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumschicht aufgesputtert ist, hat sich um $20,6 \mu\text{m}$ nach oben durchgebogen. Durch Heizen des äußeren Widerstandsringes kann sich die Membran entsprechend Abbildung 3.15 um $9 \mu\text{m}$ nach unten durchbiegen.

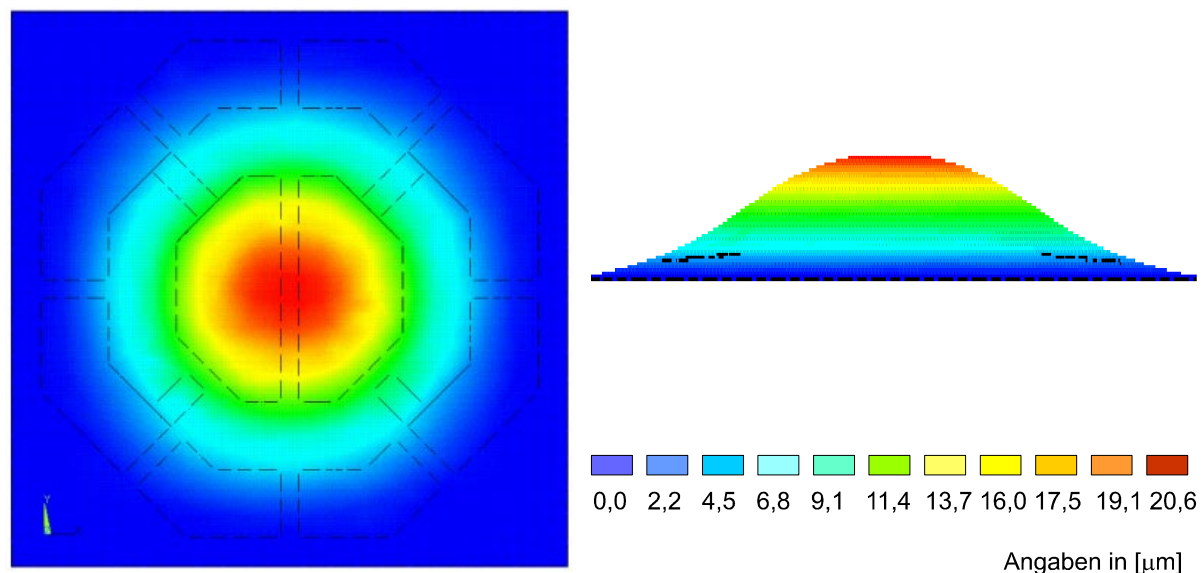


Abb. 3.14 Simulation der Auslenkung eines Bimetallaktors, dessen innerer Ring geheizt wird

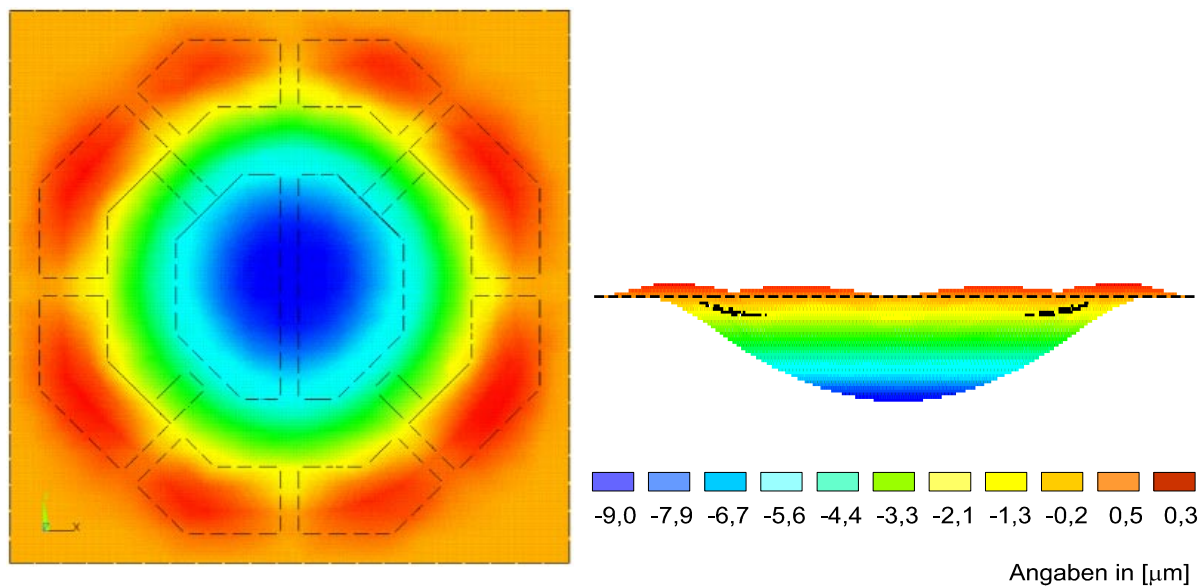


Abb. 3.15 Simulation der Auslenkung eines Bimetallaktors, dessen äußerer Ring geheizt wird

Um den Einfluß der Schichtdicke des Aluminiums abzuschätzen, ist die Membranauslenkung bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 110$ K für Aluminiumdicken im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ bis $3,3 \mu\text{m}$ berechnet und in Abbildung 3.16a dargestellt. Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Membranauslenkung bei einer festen Aluminiumdicke von $2,1 \mu\text{m}$ wird in Abbildung 3.16b gezeigt.

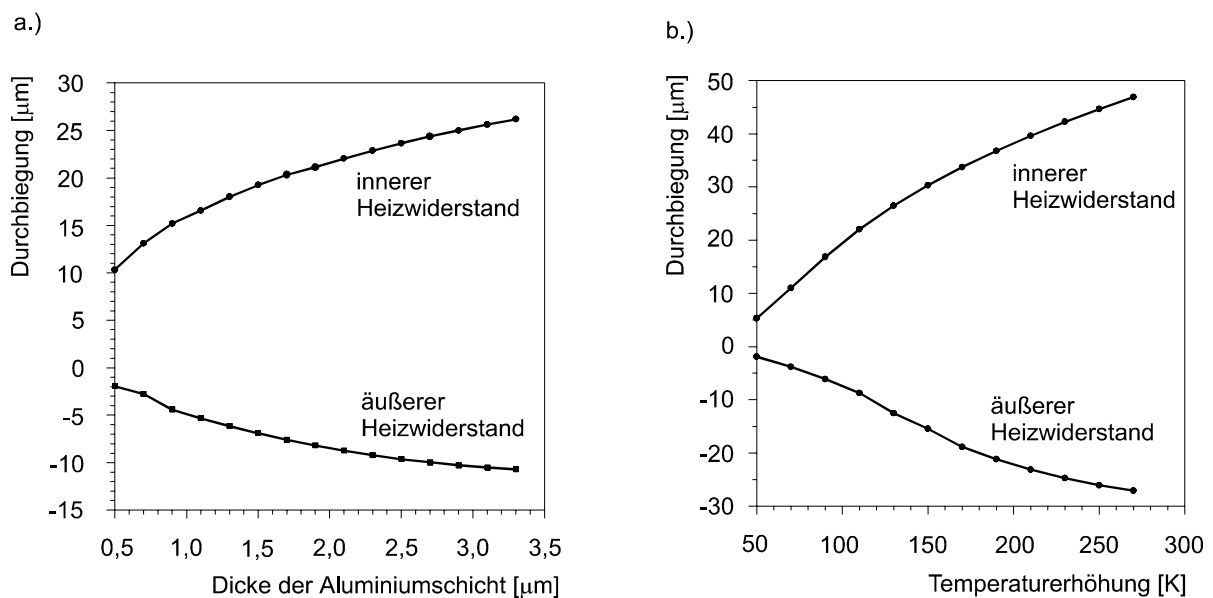


Abb. 3.16 Einfluß der Aluminiumdicke, sowie der Heiztemperatur auf die Membrandurchbiegung

3.2.4.2 Meßtechnische Charakterisierung und Beurteilung

Abbildung 3.17 zeigt die Membranauslenkungen eines Bimetallaktors mit der in Abbildung 3.13a dargestellten Geometrie. Der innere Mikroheizer hat einen Widerstand von $50\ \Omega$, der Äußere von $80\ \Omega$. Die Membran hat eine Seitenlänge von $4000\ \mu\text{m}$ und ist $17\ \mu\text{m}$ dick. Für eine maximale Durchbiegung von $30\ \mu\text{m}$ muß eine Leistung von $260\ \text{mW}$ aufgebracht werden.

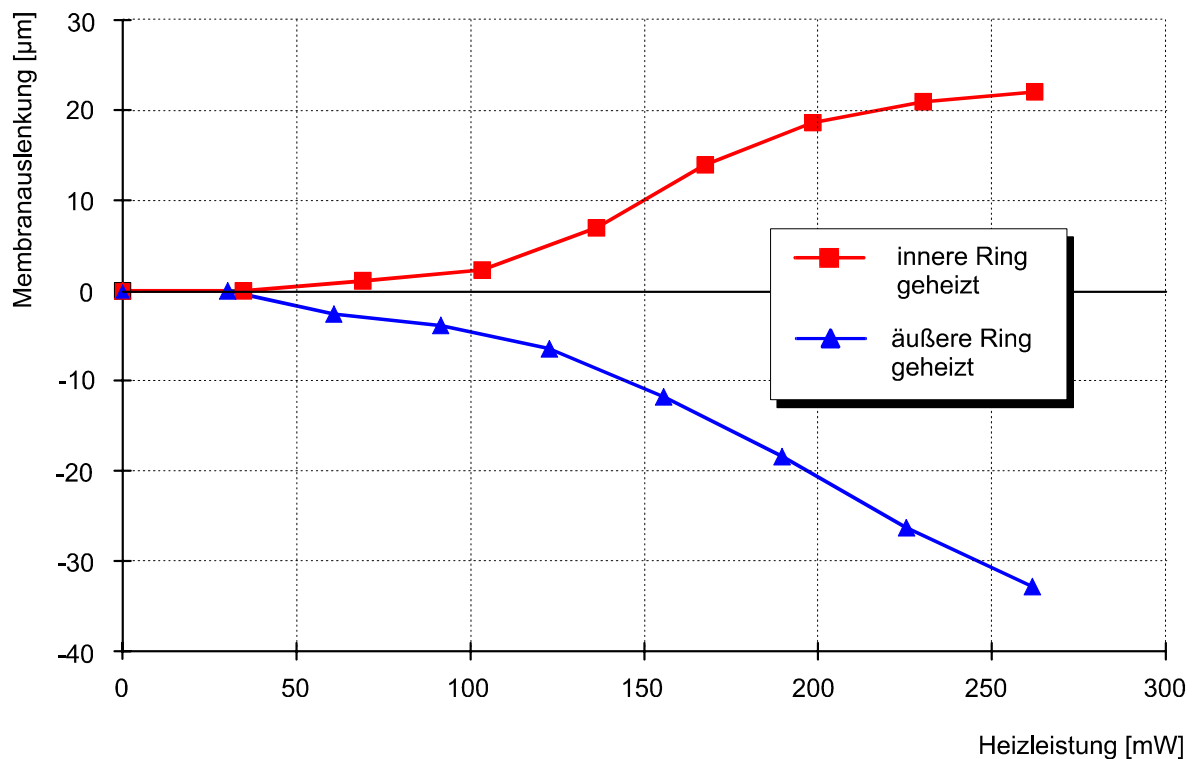


Abb. 3.17 Durch eine günstige Anordnung der Metallschicht bei einem Bimetallaktor läßt sich die Siliziummembran sowohl nach oben, als auch nach unten durchbiegen

Abbildung 3.18 zeigt das Frequenzverhalten des realisierten Bimetallaktors, zur Anregung wurde der innere Ring geheizt. Ab einer Frequenz von etwa $14\ \text{Hz}$ beträgt die Membrandurchbiegung mit $12\ \mu\text{m}$ nur noch etwa 50% der Maximaldurchbiegung. Die Flanken sind ab $25\ \text{Hz}$ so stark verrauscht, daß ein Einsatz, beispielsweise als Antrieb einer Mikropumpe, nicht mehr möglich erscheint. Abbildung 3.18 zeigt den Bimetallaktor bei einer Anregung von $5\ \text{Hz}$. Unterschiede im Frequenzverhalten bei Ansteuerung des inneren oder äußeren Heizwiderstandes konnten nicht beobachtet werden.

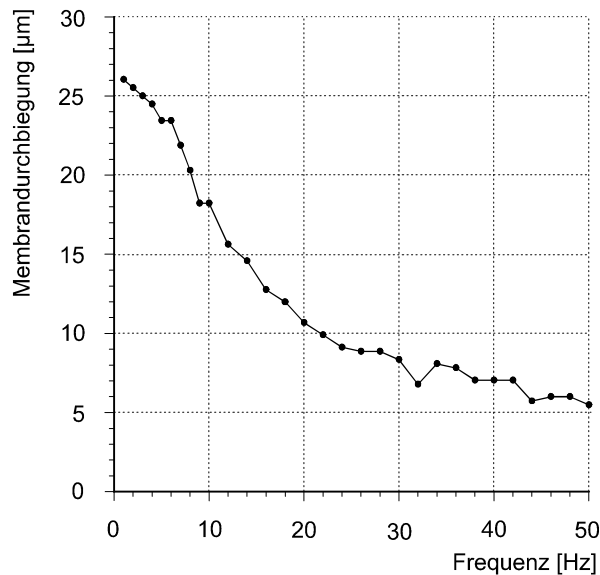


Abb. 3.18 Frequenzverhalten eines Bimetallaktors

Bei den nach Abb. 3.13b realisierten Bimetallaktoren ist ein von der Tendenz her analoges Auslenkverhalten festzustellen. Die Membranauslenkung fällt jedoch bei gleicher Heizleistung deutlich geringer aus. Abbildung 3.20 zeigt das entsprechende Auslenkverhalten bei Ansteuerung sowohl des inneren, als auch des äußeren Ringes. Man erkennt, daß sich die Membran entsprechend der Theorie bis zu einer Heizleistung von etwa 180 mW in beide Richtungen auslenken läßt. Eine weitere Erhöhung der Heizleistung am äußeren Ring führt jedoch nicht mehr zu einer stärkeren Auslenkung. Dies ist darauf zurückzuführen,

daß sich die gesamte Membran zu erwärmen beginnt. Das Aluminium im Membranzentrum bewirkt eine Gegenkraft, so daß die tatsächliche Membranauslenkung wieder geringer wird. Ab einer Heizleistung von etwa 500 mW biegt sich dann die Membran grundsätzlich nach oben aus.

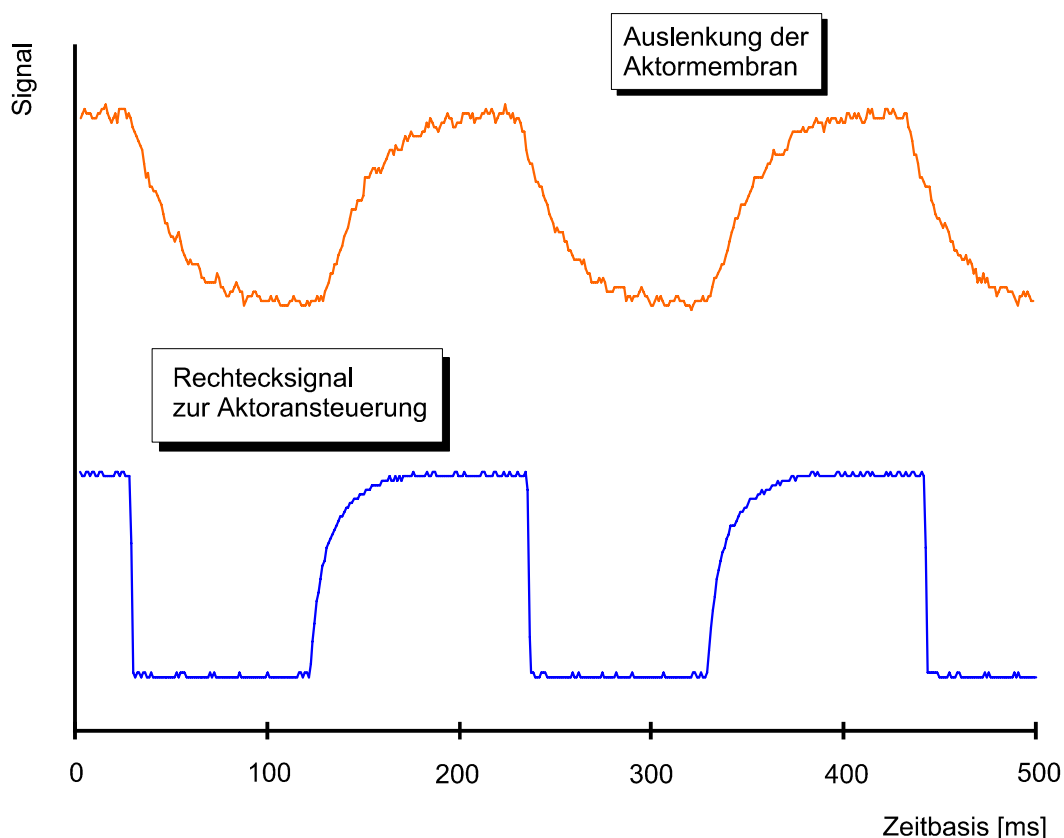


Abb. 3.19 Auslenkung eines Bimetallaktors bei einer Betriebsfrequenz von 5 Hz

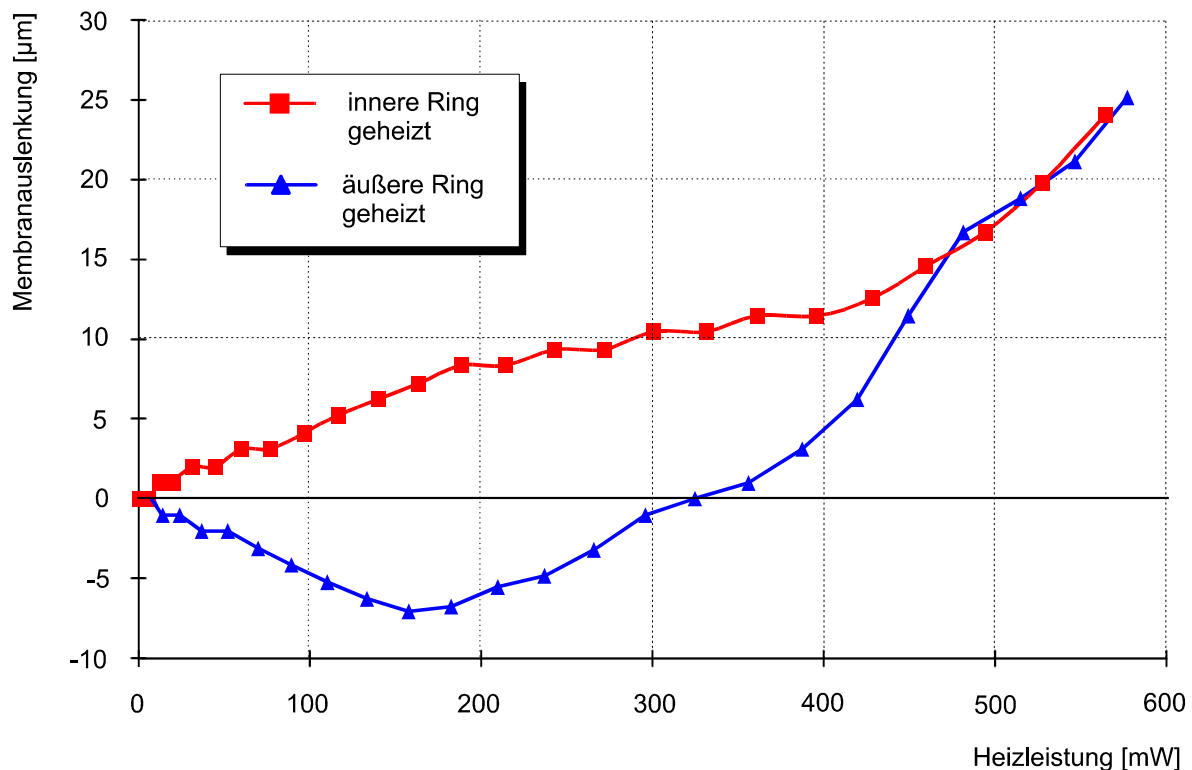


Abb. 3.20 Auslenkverhalten eines Bimetallaktors, der die Aluminiumschicht gleichzeitig als Dünnschichtwiderstand verwendet

An Hand der hergestellten Aktoren konnte gezeigt werden, daß ein Bimetallaktor zum Antrieb von mikrofluidischen Komponenten gut geeignet ist. Prinzipiell kann eine Siliziummembran wahlweise in beide Richtungen ausgelenkt werden, es muß dabei nur sichergestellt sein, daß sich nicht die gesamte Membran erwärmt. Tritt dieser Fall jedoch ein, oder ist die Membran mechanisch vorgespannt, so ist eine gezielte Auslenkung nicht möglich.

Das prinzipielle Problem des hohen Energiebedarfs von Bimetall-Aktoren hat zu verschiedenen Entwicklungen geführt, die über eine thermische Entkopplung oder Isolation der Bimetall-Membran vom übrigen Bauteil versuchen, die ungenutzt abfließende Wärmemenge erheblich zu reduzieren. Dies kann z.B. durch Isolation des beheizten Siliziumkörpers oder durch Aufhängung an thermisch schlecht leitenden Schichten wie Siliziumoxid erreicht werden [Jer94]. Es bleibt anzumerken, daß die thermischen Probleme beim Einsatz von Bimetallaktoren in Ventilen mit kurzen Aktivierungszeiten zum Öffnen oder Schließen weitaus geringer ausfallen, als etwa beim kontinuierlichen Einsatz als Antrieb einer Pumpe.

Vorteile der thermomechanisch arbeitenden Bimetallaktoren, die unter anderem zur Betätigung von Pumpen, Schaltern oder Ventilen eingesetzt werden können, sind neben den relativ geringen Herstellungskosten und der guten technologischen Inte-

giebarkeit des Aktors in das Mikrosystem vor allen die Möglichkeit, große Stellwege bei geringen elektrischen Spannungen zu erreichen. Andererseits treten eine hohe Leistungsaufnahme, vergleichsweise niedrige Arbeitsfrequenzen und eine große thermische Belastung der Bauteile als wichtigste Nachteile auf.

3.2.5 Entwurf eines elektrostatischen Aktors

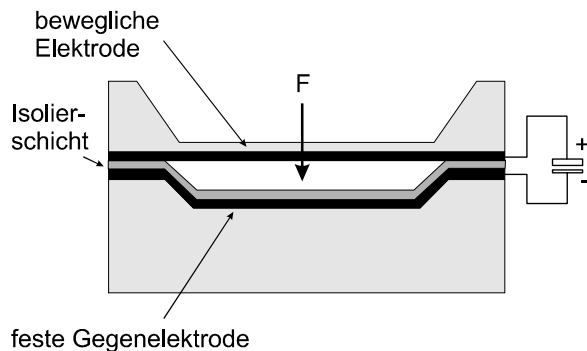


Abb. 3.21 Schemazeichnung eines elektrostatischen Aktors

Der zu entwerfende elektrostatische Aktor soll aus einer festen und einer beweglichen Goldelektrode bestehen. Die bewegliche Elektrode befindet sich dabei auf einer dünnen Siliziummembran, die durch die Kraftwirkung zwischen beiden Elektroden ausgelenkt wird. Die maximal mögliche Membranauslenkung ist damit auf den Abstand der beiden Elektroden beschränkt. Abbildung 3.21 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

Die elektrostatische Kraftwirkung zwischen zwei Elektroden eines Plattenkondensators in Normalenrichtung kann als Ableitung der im System gespeicherten Energie nach dem Weg verstanden werden.

Die Kapazität eines Kondensators mit der Elektrodenfläche A , dem Abstand d und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und ϵ_r erhält man aus Gleichung 3-21:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad \text{Gl. 3-21}$$

Für die gespeicherte Energie W_{el} eines mit der Spannung U geladenen Kondensators gilt:

$$W_{el} = \frac{1}{2} \cdot U^2 \cdot C \quad \text{Gl. 3-22}$$

Die Ableitung der Energie nach der Bewegungsrichtung z ergibt mit der Variablen $z = d$ für die elektrostatische Kraft F_{el} :

$$F_{el} = \frac{dW_{el}}{dz} = \frac{1}{2} \cdot U^2 \cdot \frac{C}{dz} = -\frac{1}{2} \cdot U^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{z^2} \quad \text{Gl. 3-23}$$

Der für die Berechnung der Membranauslenkung benötigte Druck P_{el} folgt zu:

$$P_{el} = \frac{dW_{el}}{Adz} = -\frac{1}{2} \cdot U^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{1}{z^2} \quad \text{Gl. 3-24}$$

Zwischen den Elektrodenflächen befindet sich eine Isolationsschicht der Dicke d_{ox} , die zusammen mit dem Abstand des Luftspaltes d_0 eine Parallelschaltung zweier Kapazi-

täten unterschiedlicher Dielektrizitäten darstellt:

$$C_{ges} = \frac{C_o \cdot C_x}{C_o + C_x} = \epsilon_o \cdot \frac{A}{\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + d_o} \quad \text{Gl. 3-25}$$

Durch einsetzen von Gl. 3-25 in Gl. 3-24 ergibt sich mit der Substitution $z = d_o + d_{ox}$ der auf die Membran wirkende elektrostatische Druck zu:

$$P_{el} = \frac{dW_{el}}{Adz} = -\frac{1}{2} \cdot \epsilon_o \cdot \frac{U^2}{\left(\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + d_o\right)^2} \quad \text{Gl. 3-26}$$

3.2.5.1 Technologischer Ablauf der Aktorherstellung

Der zu entwickelnde elektrostatische Aktor wird aus zwei aneinanderzufügenden Einzelteilen hergestellt werden. Das Oberteil besteht dabei aus einer Goldelektrode, die auf eine dünne Siliziummembran aufgesputtert ist, während sich beim Unterteil die Gegenelektrode samt Isolierschicht in einer Ätzgrube befindet. Abbildung 3.21 zeigt den schematischen Aufbau des Aktors. Um zusätzliche Prozeßschritte für Durchkontaktierungen zu vermeiden, werden die beiden Substrate so zueinander ausgerichtet, das beim Fügen ein leichter, seitlicher Versatz auftritt (Abb. 3-22h). An den so entstehenden Überlappungen können die Proben von beiden Seiten kontaktiert werden. Für die praktische Anwendung, beispielsweise als Antrieb in einer Mikropumpe, wird die Kontaktierung produktspezifisch gelöst werden müssen.

Abbildung 3.22 a-g zeigt die schrittweise, technologische Herstellung des Aktors. Die 20 µm dicke Siliziummembran wird durch 9,5 stündiges KOH - Ätzen erzeugt. Als Maskierschicht dient dazu ein entsprechend strukturiertes 100 nm dickes LPCVD-Nitrid (Abb. 3-22a bis 3-22c). Nachdem diese Schicht mittels 40 %iger Flußsäure entfernt wurde, wird auf die Probe eine 300 nm dicke Goldschicht aufgesputtert, die als Elektrode verwendet wird (3-22d). Für die Herstellung des Aktorunterteils wird das Siliziumsubstrat wiederum mit einer Nitridschicht maskiert (Abb. 3-22e) und entsprechend des gewünschten späteren Elektrodenabstandes mit KOH geätzt (Abb. 3-22f). Bei diesem Prozeßschritt besteht die Möglichkeit durch unterschiedlich lange Ätzzeiten Proben mit verschiedenen großen Elektrodenabständen herstellen zu können. Nach Entfernen der Maskierschicht wird als Gegenelektrode eine Goldschicht aufgesputtert. Vor dem Fügen der beiden Substrate, muß noch eine Isolierschicht aufgebracht werden. Hierbei hat sich eine Kombination aus einem 300 nm dicken Oxid und einer 100 nm dicken Nitridschicht besonders bewährt (Abb. 3-22g).

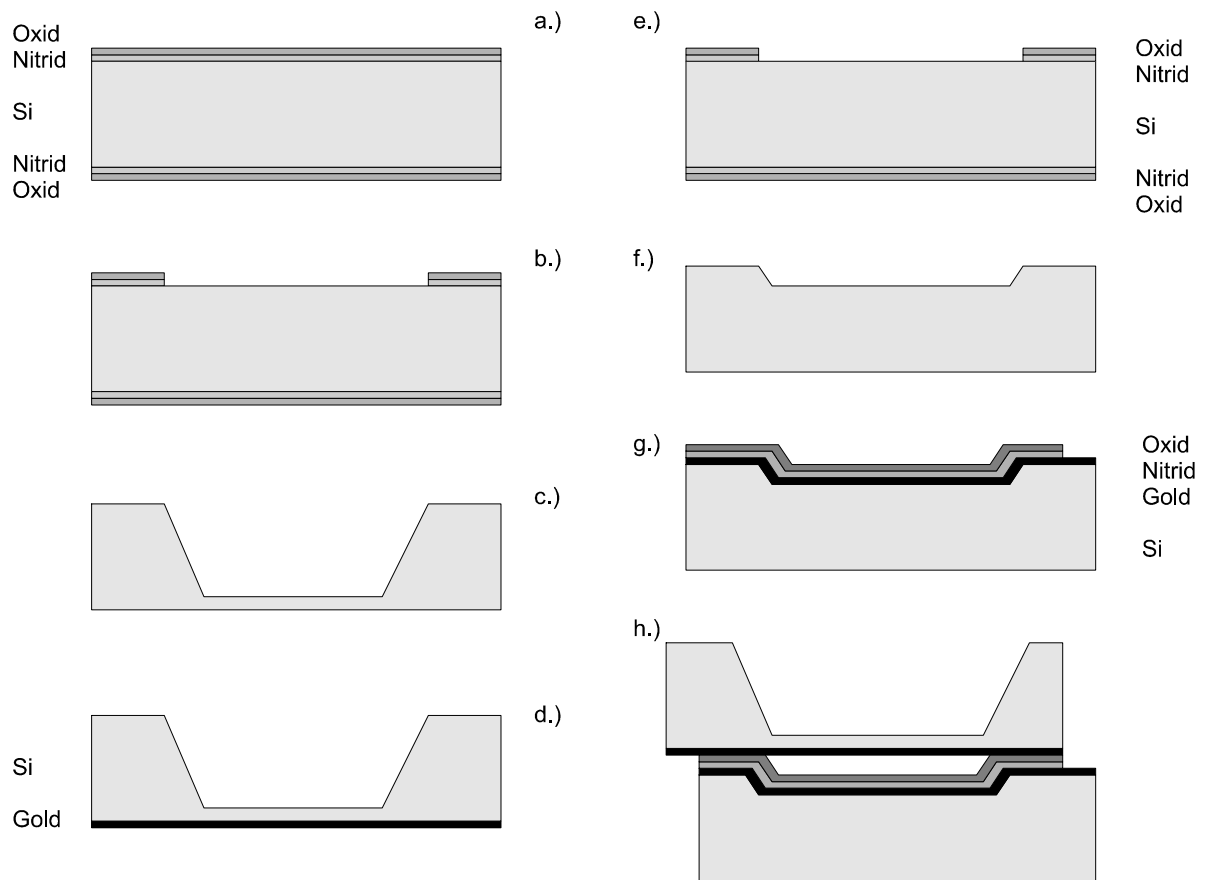


Abb. 3.22 Technologieablauf für die Herstellung eines elektrostatischen Aktors

3.2.5.2 Eigenschaften der benötigten Isolationsschicht

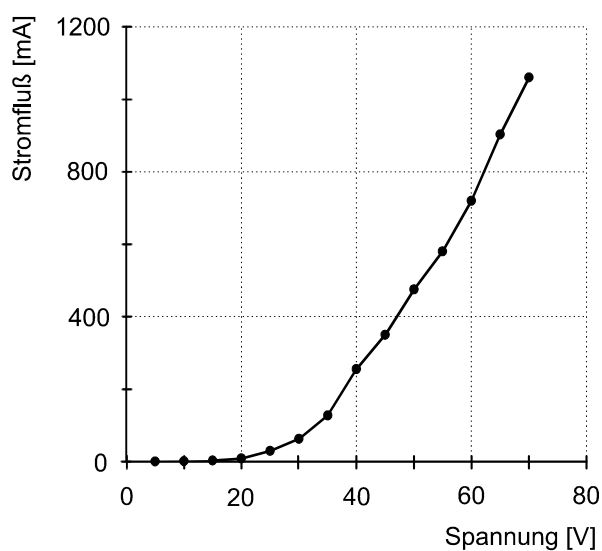


Abb. 3.23 Isolationsverhalten einer 300 nm dicken PECVD-Oxidschicht

Die zwischen den Elektroden befindliche Isolationsschicht besteht im einfachsten Fall aus einer Siliziumoxidschicht. Untersuchungen ergaben, daß der Stromfluß mit steigender Spannung, entsprechend Abbildung 3.23 zunimmt. Dieses Verhalten konnte bis zu einer maximalen Durchbruchspannung von etwa 150 V für PECVD-Oxid, bzw. 200 V für thermisches Oxid nachgewiesen werden. Damit eignet sich eine Oxidschicht nur eingeschränkt zur Isolation der beiden Elektroden im elektrostatischen Aktor.

Tabelle 3.4 zeigt, daß die Elektronenmobilität der Oxidschicht für einen Isolator sehr hoch ist, somit kann die Isolationswirkung nur durch den hohen Bandabstand von etwa 9 eV zustande kommen. Die Leitfähigkeit der Oxidschicht ist damit von der Elektronenemission der mit ihr im Kontakt stehenden Metallschicht abhängig. Die Elektronenemission hängt wiederum in erster Näherung exponentiell vom anliegenden elektrischen Feld ab und entspricht damit der aufgenommenen Strom-Spannungs-Meßkurve aus Abbildung 3.23. Zur Beschreibung dieses Verhalten werden in [Run94] die Fowler-Nordheim- und die Schottky-Emission vorgestellt. Beide Theorien beruhen auf einer ausgeprägten Abhängigkeit von der Herstellung der Oxidschicht, deren Defekte sowie Verunreinigungen [Sei97].

Eigenschaften einer Oxidschicht	Werte
Dielektrizitätskonstante	3,9
dielektrische Stärke	ca. 10^7 V/cm
Bandabstand	ca. 9 eV
spez. Widerstand	10^{12} bis 10^{16} Ω cm
Elektronenmobilität	20 bis 40 cm^2/Vs
Loch-Mobilität	$2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/Vs

Tab. 3.4 Elektrische Eigenschaften von Siliziumdioxid

Um auch bei hohen Spannungen ein ausreichendes Widerstandsverhalten zu bekommen, bietet sich daher eine Mehrschichtisolation aus der Kombination Nitrid / Oxid an. Die Elektronenemission eines Dielektrikums in ein anderes ist entsprechend gering, so daß auch bei einem großen anliegenden elektrischen Feld der Stromfluß nicht zunimmt. Durch Kombination einer 100 nm dicken PECVD-Nitrid und einer 300 nm dicken PECVD-Oxid-Schicht kann der Stromfluß bei Spannungen von über 100 V auf unter 0,1 μA gesenkt werden [Sei97].

3.2.5.3 Meßtechnische Charakterisierung der Aktoren

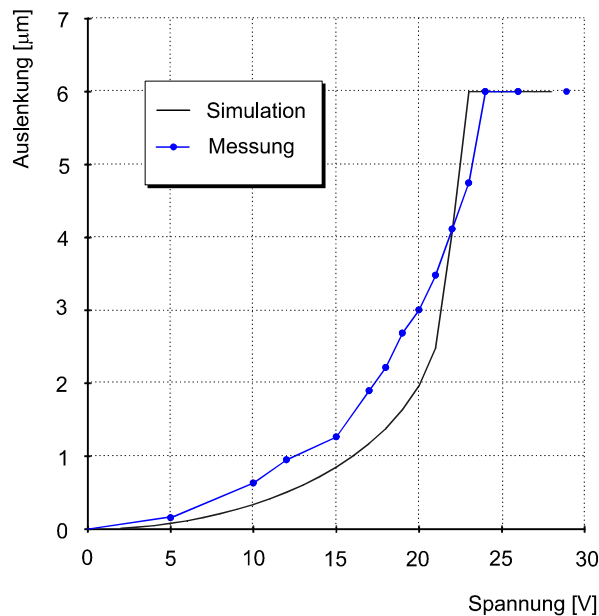


Abb. 3.24 Vergleich zwischen gemessener und simulierter Membrandurchbiegung eines elektrostatischen Aktors

Die untersuchten elektrostatischen Aktoren haben eine Membrandicke von 15 µm bis 30 µm, ihre Seitenlänge liegt zwischen 4000 µm und 6000 µm. Abbildung 3.24 zeigt die gemessene Auslenkung einer 18 µm dicken Membran, gegenüber der mit ANSYS simulierten Durchbiegung. Der Elektrodenabstand ist mit 6 µm sehr gering, während die Membran mit 6 mm x 6 mm recht groß dimensioniert ist. Dies hat zur Folge, daß die Aktormembran schon bei außerordentlich niedrigen Spannungen von etwa 35 V so weit ausgelenkt wird, daß die beiden Elektroden aneinanderschlagen. Nach Abschalten der Spannung verharret die Membran aufgrund der Adhäsionskraft für einige Sekunden in der ausgelenkten

Position. Dieses Problem kann durch dickere oder kleine Membranen vermieden werden, da die Rückstellkraft der Membran dadurch größer wird. Um die so steifere Membran auszulenken, muß das angelegte elektrische Feld deutlich kräftiger sein.

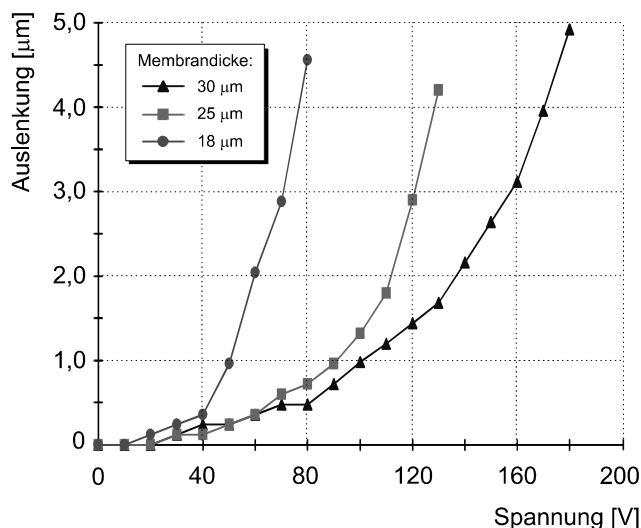


Abb. 3.25 Auslenkung von 4 mm x 4mm großen Membranen, der Elektrodenabstand beträgt 10 µm

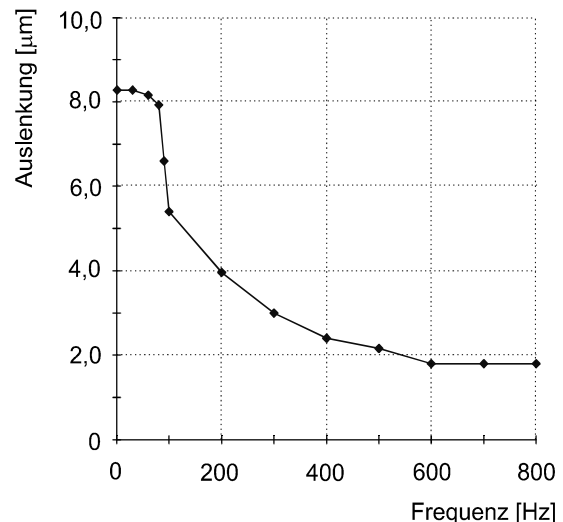


Abb. 3.26 Zwischen den Elektroden der 4 mm x 4 mm großen und 30 µm dicken Membran wurde eine Spannung von 200 V angelegt

Abbildung 3.25 zeigt die Auslenkung von 4 mm x 4 mm großen Membranen mit Dicken im Bereich zwischen 18 μm und 30 μm . Man erkennt, daß die benötigten Spannungen um den Faktor 6 größer sind. Der Abstand der Elektroden liegt hier bei 10 μm , so daß sie sich bei den angelegten Spannungen noch nicht berühren. Das Frequenzverhalten eines elektrostatischen Aktors wird in Abbildung 3.26 gezeigt. Man erkennt, daß bis zu einer Frequenz von ca. 80 Hz kein Rückgang in der Membranauslenkung stattfindet. Erst ab einer Frequenz von etwa 200 Hz geht die Membrandurchbiegung von 8 μm auf 4 μm entsprechend 50 % des Maximalwegs zurück. Durch Optimierung der Aktorparameter Elektrodenabstand, Membrandicke und Seitenlänge können noch deutlich höhere Frequenzen erreicht werden.

In [Sei97] wird die Simulation von elektrostatischen Aktoren ausführlich beschrieben. Mit Hilfe des Programmes *ANSYS 5.3* wird dabei eine FEM-Iterationsberechnung programmiert. Hierbei wird auch die Zunahme der elektrostatischen Kraft in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes berücksichtigt. Der Vergleich zwischen berechneter und gemessener Auslenkung zeigt dabei eine gute Übereinstimmung. Für eine schnelle Abschätzung der Membrandurchbiegung bei angelegter Spannung wird in Abbildung 3.27 die Auslenkung einer 5 mm x 5 mm großen Membran für unterschiedliche Dicken und Spannungen mit *ANSYS* simuliert und dargestellt.

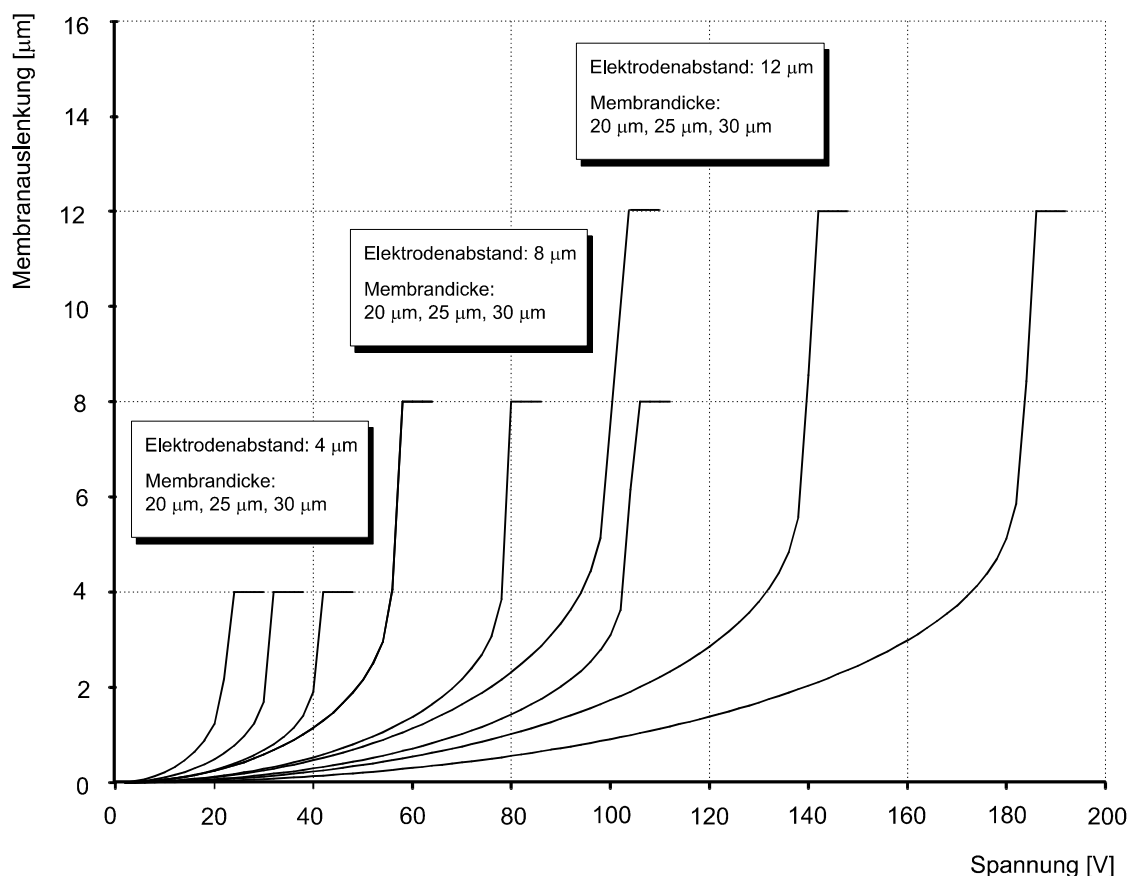


Abb. 3.27 Simulierte Auslenkungen verschiedener elektrostatischer Aktoren mit einer Membranbreite von 5 mm

Bei Verwendung von elektrostatischen Aktoren zum Antrieb von mikrofluidischen Komponenten muß beachtet werden, daß nur kleine Stellwege in der Größenordnung von etwa 10 µm erreicht werden können. Die dafür benötigten Spannungen liegen zwischen 100 V und 200 V. Man erhält jedoch einen Aktor der Schaltzyklen um 100 Hz zuläßt, wodurch er zum Antrieb von Mikropumpen gut geeignet ist. Weiterhin ist vorteilhaft, daß das Substrat nahezu keiner thermischen Belastung ausgesetzt wird, so daß mehrere auf einem Substrat befindliche Aktoren sich gegenseitig nicht beeinflussen können.

3.3 Bewertung der realisierten Mikroaktoren

Zum Antrieb mikrofluidischer Komponenten sind drei unterschiedliche Aktortypen hergestellt und untersucht worden. Alle drei Antriebsvarianten, der Bimetall-, der thermopneumatische und der elektrostatische Aktor, sind mikrotechnisch realisierbar und können für eine Massenproduktion im Batch-Prozeß hergestellt werden. Durch ihre unterschiedlichen Betriebseigenschaften eignet sich jedoch nicht jeder der drei Aktoren für jedes Antriebsproblem, so daß eine entsprechende Analyse im Vorfeld notwendig ist.

Mit Hilfe des thermopneumatischen Aktors können die größten Kräfte und Stellwege erzeugt werden. Da die für eine Vollausslenkung benötigte Zeit jedoch im Bereich mehrerer Sekunden liegt, ist dieses Antriebsprinzip eher für langsam schaltende Ventile als für Mikropumpen geeignet. Für diesen Aktor ist eine geschlossene Druckkammer mit integriertem Mikroheizer notwendig. Dies hat zur Folge, daß bei der Konzeptionierung meist ein zusätzliches Substrat zum Verschließen der Kammer benötigt wird. Damit fällt dieser Aktor in der Fertigung deutlich aufwendiger aus, als beispielsweise ein Bimetallaktor, der im einfachsten Fall nur eine zusätzliche Metallschicht benötigt. Durch das Aufheizen der Druckkammer wird das gesamte Substrat thermisch belastet, so daß sich mehrere dieser Aktoren gegenseitig beeinflussen können. Zum Antrieb der Aktoren sind Leistungen zwischen 100 mW und einigen Watt notwendig, ein dauerhafter Betrieb unter Last ist damit nur eingeschränkt möglich. Vorteilhaft ist jedoch, daß der Aktor keine zusätzliche Ansteuerelektronik benötigt und mit geringen Spannungen zwischen 5 V und 10 V betrieben werden kann. Mit Hilfe einer Vakuumbefüllvorrichtung ist gezeigt worden, daß mehrere Aktorkammern gleichzeitig befüllt werden können (Kapitel 3.2.3.1), dennoch stellt dies einen zusätzlichen Schritt dar, der Kosten verursacht und bei den beiden anderen untersuchten Aktorprinzipien vermieden werden kann.

Der Bimetallaktor eignet sich durch seine Betriebsfrequenzen von einigen Herz sowohl zur Ansteuerung von Mikropumpen als auch von Mikroventilen. Durch seine Fähigkeit eine Membran beidseitig auszulenken, können mit ihm sowohl „normally open“ als auch „normally closed“ Ventile realisiert werden. Für eine stabile beidseitige Auslenkung muß eine thermische Isolierung zwischen dem inneren- und dem äußeren Metallring gegeben sein, so daß sich diese nicht gegenseitig beeinflussen können. Durch al-

Einiges Aufbringen einer zusätzlichen Metallschicht auf einer Siliziumzunge oder einer Siliziummembran läßt sich ein Bimetallaktor herstellen, er ist damit aus technologischer Sicht der einfachste und preiswerteste mikrotechnische Aktor. Benötigt man einen günstigeren Wirkungsgrad, so sollten Widerstandswannen zum Heizen eindiffundiert werden. Ebenso wie beim thermopneumatischen Aktor werden nur geringe Spannungen zur Ansteuerung benötigt, so daß eine zusätzliche Ansteuerelektronik nicht benötigt wird. Zu den größten Problemen bei Bimetallaktoren gehört die thermische Belastung des Substrates, ebenso ist eine vollständige thermische Isolierung mehrerer Aktoren auf einer Probe nur mit großem Aufwand möglich. Die zur Ansteuerung benötigten Leistungen liegen auch bei diesem Aktorprinzip zwischen 100 mW und einigen Watt.

Thermische Probleme treten beim Einsatz eines elektrostatischen Aktors nicht auf, so daß auch eine gegenseitige Beeinflussung mehrerer Aktoren nicht möglich ist. Zur Ansteuerung werden Leistungen im Bereich von etwa 10 mW gebraucht. Die notwendigen Spannungen liegen zwischen 100 V und 200 V, so daß eine zusätzlich Ansteuerelektronik benötigt wird. Da mit diesem Aktorprinzip leicht Frequenzen um 100 Hz erreicht werden können, eignet es sich besonders für den Antrieb von Mikropumpen oder schnell schaltenden Ventilen. Maximale Stellwege von 10 μm bis 20 μm sind dabei möglich. Weil eine feste Gegenelektrode benötigt wird muß bei der Konzeptionierung eines entsprechenden Aktors meist ein zusätzliches Substrat verwendet werden, wodurch die Fertigungskosten ansteigen. Aus technologischer Sicht liegt der Herstellungsaufwand des Aktors damit zwischen dem eines thermopneumatischen und dem eines Bimetallaktors.

Um die Aktoren entsprechend ihrer Vorzüge in Pumpen und Ventilen bei chemischen Analysesystemen charakterisieren zu können, wird die Herstellung der grundlegenden mikrofluidischen Komponenten in Kapitel 4 „Entwicklung mikrofluidischer Komponenten“ beschrieben.

4. Entwicklung mikrofluidischer Komponenten

Mikrofluidsysteme dienen zur Handhabung, Dosierung oder Förderung von Fluiden. Die Stoffmengen, die transportiert, dosiert oder gemischt werden können, liegen im Bereich einiger Nanoliter bis hin zu wenigen Millilitern pro Minute. Gegenüber herkömmlichen Systemen liegen ihre Vorzüge unter anderem im geringen Totvolumen, dem niedrigen Energieverbrauch, der kostengünstigen Fertigung, ihrer Schnelligkeit und Präzision, sowie dem geringen Platzbedarf. Mikrofluidsysteme finden Anwendung in der Medizintechnik, in chemischen Analysesystemen, in der Pharmazie, Biochemie, Chemie, Prozeßautomatisierung, im Maschinenbau und in der Elektronik. Je nach Komplexität eines Systems kann es unterschiedliche mikromechanische Komponenten wie Fließkanäle, Mischer, Durchflußsensoren, Pumpen und Ventile enthalten. Für jede dieser Komponenten gibt es vielfältige Ausführungsformen. Welche Form für ein bestimmtes System geeignet ist, hängt von den gegebenen Randbedingungen und Anforderungen ab [Die97].

4.1 Einsatz von Fließkanälen in der Mikrofluidik

Fließkanäle verbinden die einzelnen mikrofluidischen Komponenten auf einem Substrat. Kanäle, die sehr lang und dünn sind oder über eine besondere Geometrie verfügen, können auch als Drosselstrecke, Mischer oder Trennsäule eingesetzt werden. Dies zeigt, daß der Übergang zwischen einem einfachen Kanal und einem komplexen Bauteil fließend ist.

4.1.1 Eigenschaften von Fluiden

Der Ausdruck Fluid ist der Oberbegriff für Flüssigkeiten und Gase. Flüssigkeiten sollen in den folgenden Betrachtungen als dichtebeständig angesehen werden und über ein festes Volumen bei beliebiger Form verfügen. Gase und Dämpfe sind in ihrem Volumen dagegen von Druck und Temperatur abhängig. Im Gegensatz zu einem Festkörper zeichnet sich ein Fluid dadurch aus, daß sich ein Fluidelement unter Schubspannungen grundsätzlich verformt, während ein Festkörperelement sich unter Schubspannungen nicht verformen kann.

Die ideale Flüssigkeit kann nur Druck-, jedoch keine Schubkräfte übertragen. Das bedeutet, daß zwischen zwei sich parallel aneinander vorbeibewegenden Flüssigkeitsteilchen keine Kräfte auftreten. Weiterhin ist die ideale Flüssigkeit frei von innerer und äußerer Reibung, so daß keine Energie durch Reibungserscheinungen in Wärme überführt werden kann.

Unter der Dichte ρ versteht man den Quotienten aus der Masse m und dem Volumen V einer „Stoffportion“, wobei diese ein abgegrenzter Fluidbereich ist, der aus einem oder mehreren Stoffen bestehen kann.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Dichte eines Fluids ist von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur abhängig. Der Kehrwert der Dichte wird als spezifisches Volumen v bezeichnet.

$$v = \frac{1}{\rho} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Die Viskosität ist eine Stoffeigenschaft, die den Widerstand eines Fluides gegen eine Formänderung beschreibt. Man unterscheidet zwei Arten von Viskosität. Die dynamische und die kinematische Viskosität. Während die dynamische Viskosität ein Proportionalitätsfaktor ist, der den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Deformationsgeschwindigkeit beschreibt, bezeichnet die kinematische Viskosität ν den Quotienten aus der dynamischen Viskosität η und der Dichte ρ .

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Gl. 4-3}$$

An den Grenzflächen von Fluiden, bzw. an den Berührflächen von Festkörpern und Fluiden, treten unterschiedliche Kräfte und Spannungen auf. Kapillarität wird durch Grenzflächenkräfte erzeugt. Diese lassen sich durch Massenanziehungskräfte, die die Teilchen eines Stoffes aufeinander ausüben, beschreiben. Man bezeichnet sie als Teilchenkräfte, die bei Fluiden kleiner als bei Festkörpern sind. Es wird dabei zwischen Kohäsionskräften, die Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen und Adhäsions- bzw. Adsorptionskräften, die Kräfte zwischen verschiedenartigen Teilchen beschreiben, unterschieden. Ist die Kohäsion größer als die Adhäsion ergibt sich ein nichtbenetzendes Fluid, welches sich zusammenzieht und so eine kugelartige Oberfläche ausbildet. Im anderen Fall erhält man ein sich ausbreitendes, benetzendes Fluid. An den Berührungsstellen zwischen Fluiden und Festkörpern entstehen Haftspannungen, an den Grenzflächen sich nicht mischender Flüssigkeiten treten Grenzflächenspannungen auf.

4.1.2 Geometrie der Fließkanäle

Beschränkt man sich bei Herstellung von Fließkanälen auf die in Kapitel 2.7 beschriebenen Möglichkeiten der naßchemischen Ätztechnik, so ergeben sich beim Strukturieren von 100-orientierten Siliziumwafer vier charakteristische Kanalgeometrien. Durch mehrstufige Ätzschritte lassen sich diese Formen untereinander kombinieren.

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Form eines typischen v-Kanals der sich beim anisotropen Ätzen entlang der [011]-Richtungen ausbildet. Durch die ätzbegrenzende Wirkung der (111) Ebenen ist diese Fließkanalform, nach Überschreiten der Ätztiefe t , unabhängig von der exakten Ätzzeit. Aus der Gitterstruktur von Silizium ergibt sich der

Winkel α zu $54,7^\circ$. Gleichung 4-4 beschreibt damit den direkten Zusammenhang zur Kanalbreite b .

$$t = \frac{b}{\sqrt{2}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

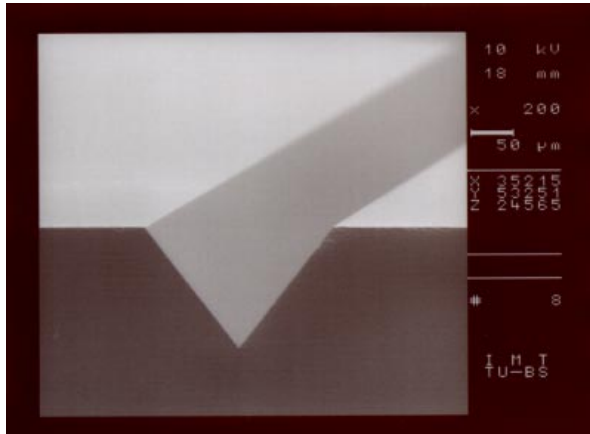


Abb. 4.1 V-förmiger Fließkanals, der durch anisotropes Ätzen in 100-orientiertem Silizium hergestellt wurde

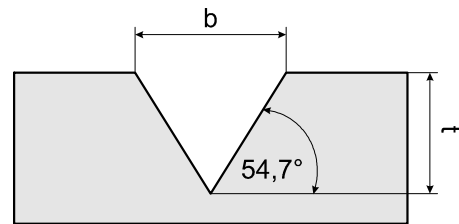


Abb. 4.2 Schematische Darstellung des V-Kanals

Sowohl die Querschnittsfläche A , als auch der Kanalumfang U sind damit eine Funktion von der Kanalbreite b .

$$A = \frac{\sqrt{2} \cdot b^2}{4} \quad \text{Gl. 4-5}$$

$$U = b \cdot (1 + \sqrt{3}) \quad \text{Gl. 4-6}$$

Durch Abbruch des Ätzzvorgangs vor Erreichen der Ätztiefe t , erhält man einen trapezförmigen Fließkanalquerschnitt (Abbildungen 4.3 und 4.4).

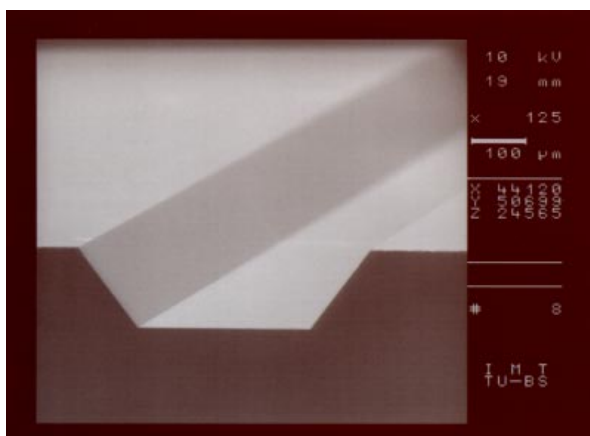


Abb. 4.3 REM-Aufnahme eines trapezförmigen Fließkanals, der durch anisotropes Ätzen in 100-orientiertem Silizium hergestellt wurde

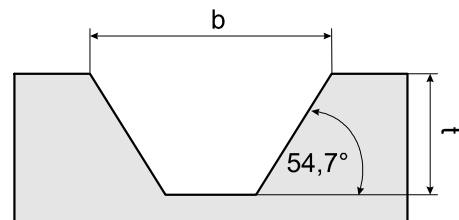


Abb. 4.4 Schematische Darstellung des trapezförmigen Kanals

Die Kanalquerschnittsfläche ergibt sich mit Gleichung 4-4 zu:

$$A = t \cdot b - \frac{t^2}{\sqrt{2}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

während für den Umfang

$$U = 2 \cdot b + \sqrt{2} \cdot t \cdot (\sqrt{3} - 1) \quad \text{Gl. 4-8}$$

gilt.

Richtet man den Fließkanal nicht entlang der [011] Richtung, sondern um 45° zum Flat gedreht aus, so können auch Fließkanäle mit senkrechten Seitenwänden hergestellt werden. Die Kanäle werden jedoch im Verhältnis zu ihrer Tiefe sehr breit (Abbildung 4.5 und 4.6). Da bei diesem Verfahren die Maskierschicht für den späteren Fließkanal unterätzt wird, muß als weiteres Maß die Maskierschichtöffnung m eingeführt werden. Nach Kapitel 2.7 entspricht die Unterätzung der Maskierschicht der Ätztiefe t , so daß sich die Querschnittsfläche A zu

$$A = (2 \cdot t + m) \cdot t \quad \text{Gl. 4-9}$$

ergibt. Für den Kanalumfang U gilt:

$$U = 6 \cdot t + 2 \cdot m \quad \text{Gl. 4-10}$$

Die Breite des Fließkanals ergibt sich zu:

$$b = 2 \cdot t + m \quad \text{Gl. 4-11}$$

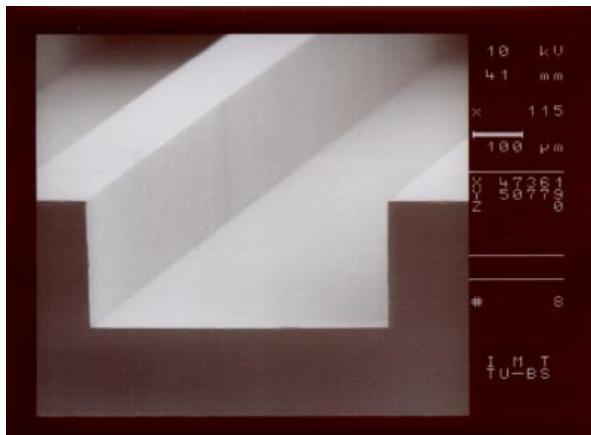


Abb. 4.5 REM-Aufnahme eines Fließkanals mit senkrechten Wänden, der durch anisotropes Ätzen in 100-orientiertem Silizium hergestellt wurde

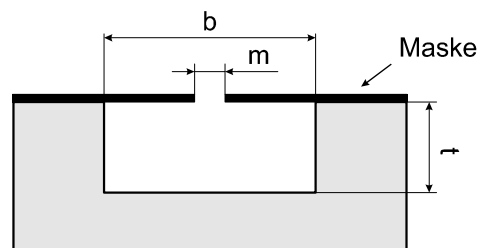


Abb. 4.6 Schematische Darstellung eines Kanals mit senkrechten Seitenwänden

Mit Hilfe der isotropen Ätztechnik können entsprechend Abbildung 4.7 und 4.8 auch runde Kanalgeometrien hergestellt werden. Da beim isotropen Ätzvorgang die Prozessparameter Ätzlösung, Temperatur und Rührgeschwindigkeit Einfluß auf den exakten

Kanalquerschnitt haben, kann hier nur die theoretisch optimale Kanalform zugrunde gelegt werden. Die Maskierschicht wird entsprechend der Ätztiefe seitlich unterätzt, so daß sich der Kanalquerschnitt zu:

$$A = \left(\frac{\pi \cdot t^2}{2} \right) + m \cdot t \quad \text{Gl. 4-12}$$

ergibt. Der Kanalumfang folgt zu:

$$U = \pi \cdot t + 2 \cdot t + 2 \cdot m \quad \text{Gl. 4-13}$$

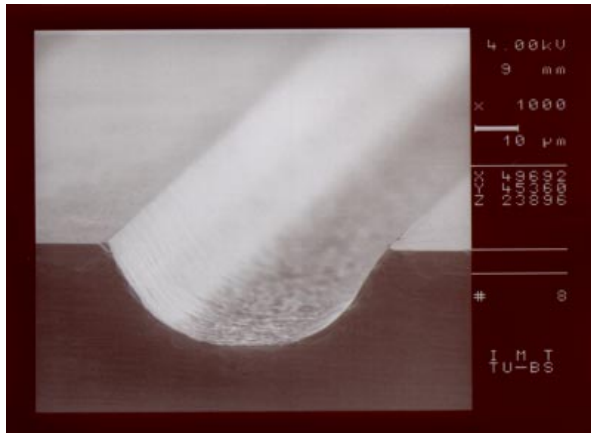


Abb. 4.7 REM-Aufnahme eines Fließkanals mit runden Wänden, der durch isotropes Ätzen in 100-orientiertem Silizium hergestellt wurde

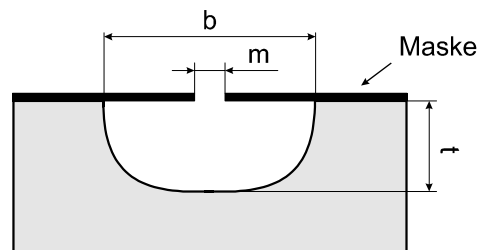


Abb. 4.8 Schematische Darstellung eines isotrop geätzten Fließkanals

Abbildung 4.9 und 4.10 zeigen zwei über 1 Meter lange Fließkanäle auf einer Fläche von etwa 1 cm². Die Fließkanäle werden als statische Mischer auf Grund von Diffusionsvorgängen, sowie als Drosselstrecken eingesetzt. Zum Verschließen der Fließkanäle kann entweder ein Pyrexglas oder ein weiteres Siliziumsubstrat aufgebondet werden. Unter Umständen empfiehlt es sich den Kanaldeckel ebenfalls zu strukturieren, wodurch sich die Kanalquerschnittsfläche verdoppelt.

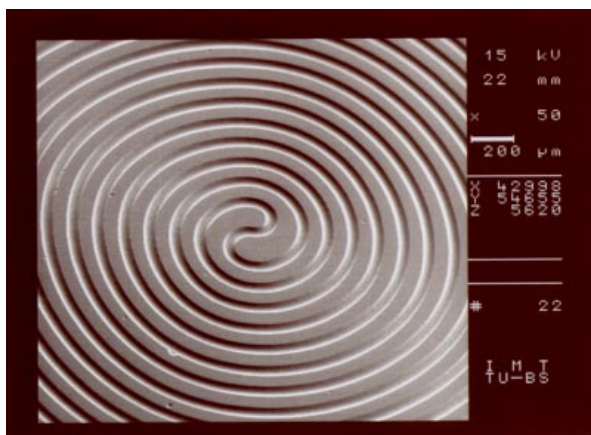


Abb. 4.9 Eine doppelläufige Schnecke wird als Drosselstrecke eingesetzt

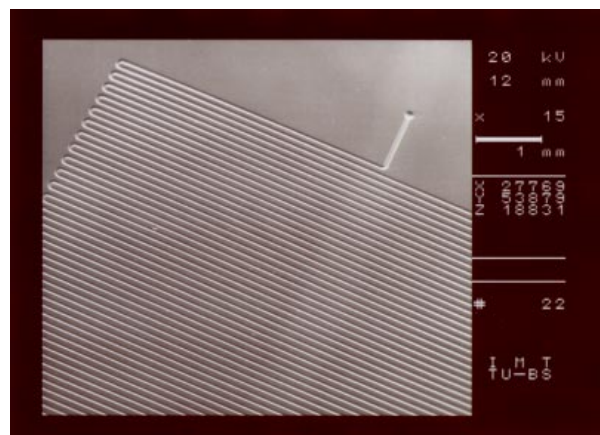


Abb. 4.10 Isotrop geätzter Fließkanal

4.1.3 Druckverluste in Fließkanälen

Zum Übertragen von Erfahrungen und Ergebnissen im Bereich der Strömungsmechanik wurden Ähnlichkeitssätze aufgestellt und in [Zier87] beschrieben. Hierbei werden dimensionslose Kenngrößen für ähnliche Stromfelder nach der bekannten Ähnlichkeitstheorie ermittelt. Eine für die folgenden Betrachtungen wichtige Kennzahl ist die Reynoldszahl. Sie wurde erstmals vom englischen Physiker Osborne Reynold (1842 bis 1912) angegeben und beschreibt das Verhältnis der an Strömungsteilchen angreifenden Trägheitskräften zu den Zähigkeitskräften. Die Reynoldszahl Re ist damit als Quotient aus dem Produkt der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{w} und einer für den Fließkanal charakteristischen Länge L sowie der kinematischen Zähigkeit ν definiert.

$$Re = \frac{\bar{w} \cdot L}{\nu} \quad \text{Gl. 4-14}$$

Um für unterschiedliche Fließkanalformen eine charakteristische Länge bestimmen zu können, wird der hydraulische Durchmesser d_h aus dem Kanalquerschnitt A und dem benetzten Umfang U bestimmt.

$$L = d_h = 4 \cdot \frac{A}{U} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Der Druckverlust in einem geraden Fließkanal der Länge l bei laminarer Strömung lässt sich nun mit Gleichung 4-16 abschätzen.

$$\Delta p = \frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{d_h} \cdot \bar{w}^2 \quad \text{Gl. 4-16}$$

Für die Berechnung von Druckverlusten in abklickenden Kanälen werden Widerstandszahlen ζ benötigt, die die vorliegende Eckgeometrie berücksichtigen.

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \quad \text{Gl. 4-17}$$

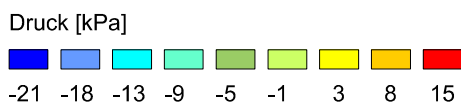
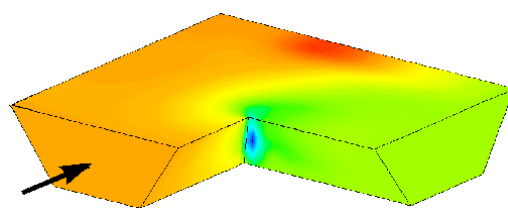


Abb. 4.11 Druckverteilung in einer Fließkanalecke mit einem scharfen Knick

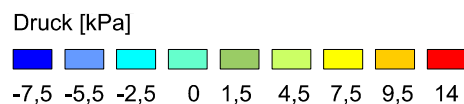
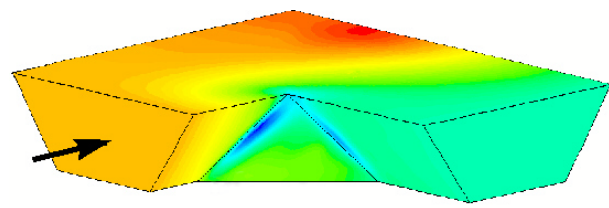


Abb. 4.12 Druckverteilung in einer Fließkanalecke mit schrägen Übergang

Abbildung 4.11 und 4.12 zeigen die Druckverläufe in anisotrop geätzten Fließkanälen bei einem 90° Knick. In Abbildung 4.11 ist die Ecke mit einer balkenförmigen Kompensationsstruktur (Kapitel 2.7.3.3, Abbildung 2.50) vor Unterätzungen geschützt worden, so daß sich hier eine scharfe Kante ausgebildet hat. Diese Geometrie führt dazu, daß die Strömung abreißt und ein Totwasserbereich entsteht. Am Knick selbst treten sehr hohe Druckverluste auf. Abbildung 4.12 zeigt dagegen eine 90° Ecke, die mit einer quadratischen Kompensationsstruktur vor Unterätzungen geschützt wurde (Kapitel 2.7.3.1, Abbildung 2.40). Durch den schrägen Übergang in der Knickstelle tritt hier ein um den Faktor 3 kleinerer Druckverlust auf, weshalb diese Eckgeometrie in Fließkanälen vorzuziehen ist [Die97].

4.2 Rückschlagventile

Zur Dosierung und Steuerung von Flüssigkeiten werden in der chemischen Analytik, der Biotechnologie und der Medizintechnik unter anderem Mikromembranpumpen eingesetzt. In vielen dieser Pumpen dienen passive Ventile als Rückflußsperre (Rückschlagventil). Ein wichtiges Kriterium dieser Ventile ist ihr Schaltverhalten. So sollten sie bereits bei geringen Drücken schließen und in Sperrichtung möglichst keinen Fluß ermöglichen. Besonders vorteilhaft wirkt sich bei Mikroventilen das geringe Totvolumen aus. Darunter wird diejenige Flüssigkeitsmenge verstanden, die zum Zeitpunkt des Umschaltens vom geöffneten zum geschlossenen Zustand in Form eines kurzzeitigen Leckstroms verloren geht.

4.2.1 Passives Zungenventil

Abbildung 4.13 zeigt den schematischen Aufbau eines passiven Ventils. Der hydrostatische Druckunterschied zwischen Ober- und Unterseite einer Siliziumzunge führt dazu, daß sich diese in Durchflußrichtung hebt, wodurch Flüssigkeit durch das Ventil strömen kann. Bei Betrieb in Sperrichtung senkt sich die Zunge und verschließt den Zufluß.

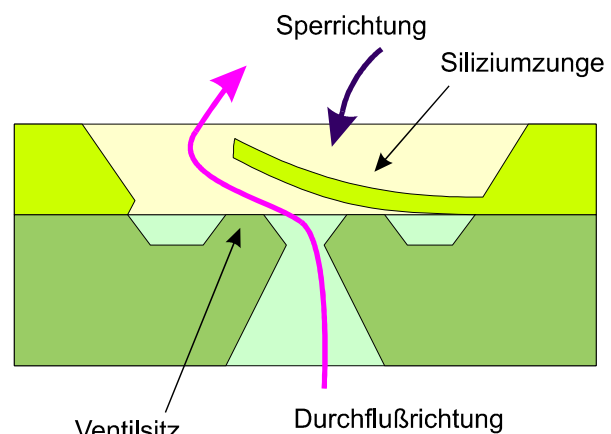


Abb. 4.13 Schemazeichnung eines passiven Zungenventils

Mit Hilfe des Simulationsprogramms ANSYS sind verschiedene Zungengeometrien hinsichtlich ihrer Biegesteifigkeit untersucht worden [Reh97]. Abbildung

4.14 zeigt die Auslenkung einer einfachen 1200 µm langen und 450 µm breiten Siliziumzunge. Durch Änderung der Zungenaufhängung konnte die in Abbildung 4.15 gezeigte Variante entwickelt werden, die bei gleicher Biegesteifigkeit nur den halben Bau- raum benötigt. Die Zungenbreite beträgt bei dieser Version ebenfalls 450 µm, so daß

ebensogroße Durchflußöffnungen verschlossen werden können. Die Summe der Arm-breiten ist mit 200 μm deutlich geringer als die Gesamtbreite der Zunge, wodurch das Flächenträgheitsmoment geringer wird und die Elastizität zunimmt.

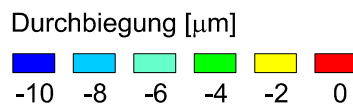
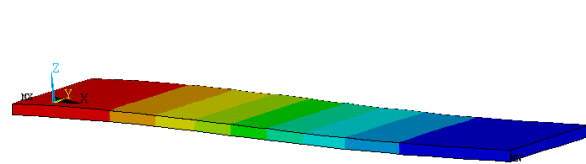


Abb. 4.14 Simulation der Durchbiegung einer 20 μm dicken und 1200 μm langen Zunge

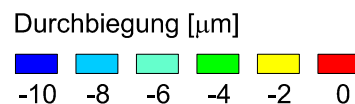
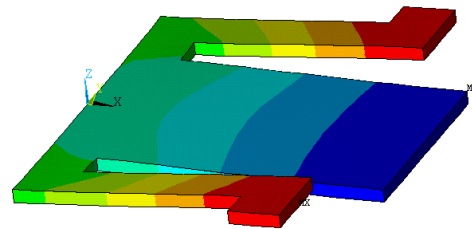


Abb. 4.15 Simulation der Zungendurchbiegung bei optimiertem Design, aber gleicher Kraftbeaufschlagung

Abbildung 4.16 zeigt eine REM-Aufnahme eines längs durchgesägten Ventils. Die 15 μm dicke Siliziumzunge liegt auf der Dichtlippe und verschließt so die Ventilöffnung. Wird das Ventil in Durchflußrichtung betrieben, so biegt sich die Zunge nach oben durch und gibt die Öffnung frei. Abbildung 4.17 zeigt ein Foto eines entsprechend realisierten Ventils. Das Fluid gelangt hier über zwei Glaskapillaren, die rechts und links am Gehäuse befestigt sind, zum Ventil. In der späteren Anwendung werden diese Kapillaren durch Fließkanäle ersetzt. Zum Verschließen des Ventilgehäuses wurde sowohl auf der Ober- als auch der Unterseite ein 500 μm dickes Pyrexglas aufgebondet. Abbildung 4.18 zeigt die Ventilkennlinie für Betrieb in Durchfluß- und Sperrichtung. Man erkennt, daß das Ventil in Sperrichtung nahezu vollständig schließt, während es schon bei geringen Drücken von einigen mbar öffnet.

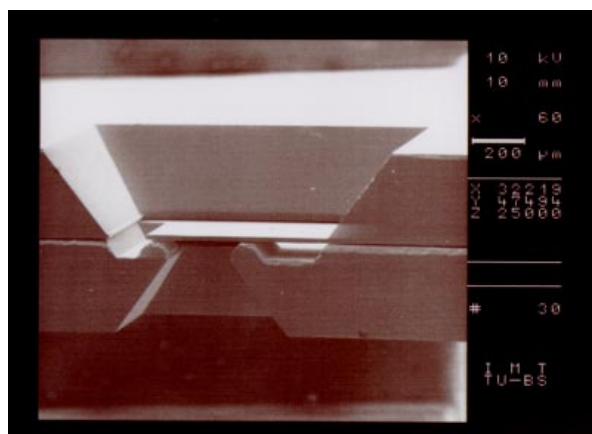


Abb. 4.16 REM-Aufnahme eines in der Mitte durchgesägten Zungenventils

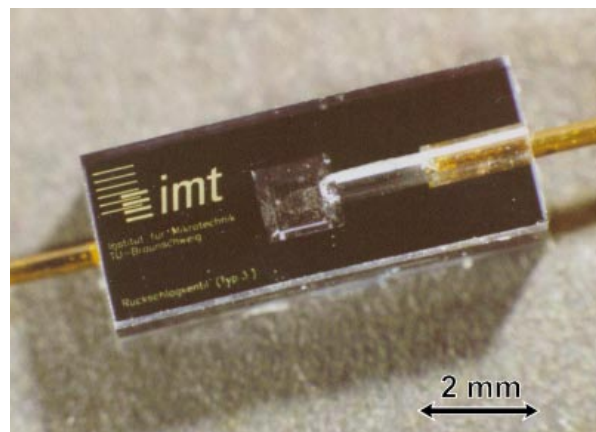


Abb. 4.17 Foto des passiven Zungenventils mit Anschlußkapillaren

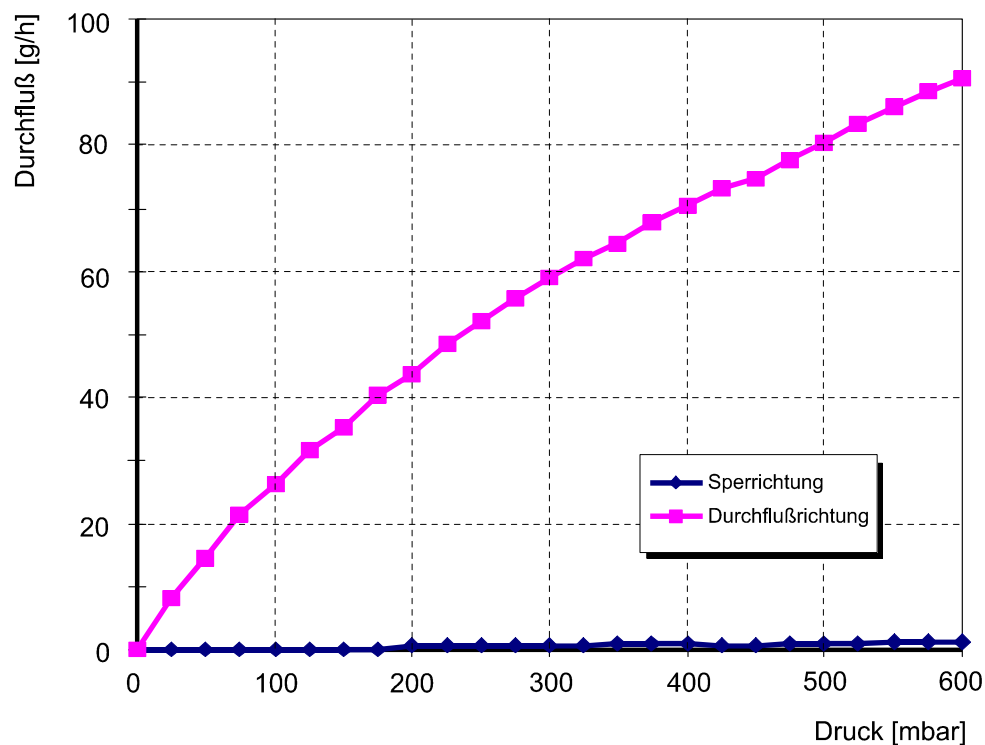


Abb. 4.18 Kennlinie des passiven Zungenventils in Sperr- und Durchlaßrichtung

4.2.2 Passives Membranventil

Während das im vorherigen Kapitel beschriebene Zungenventil durch standardmäßiges Ätzen von Silizium in KOH hergestellt wurde, soll im Folgenden ein Ventil mittels der Opferschichttechnik vorgestellt werden. Die Vorzüge dieser Ventilvariante liegen in der einfachen, oberflächennahen Bauweise und in der Möglichkeit Ventilzungen bzw. Ventilmembranen von wenigen Nanometern Dicke herstellen zu können. Das Schließverhalten solcher Ventile verhält sich bei niedrigen Drücken günstiger, da eine geringere Kraft zur Auslenkung der Ventilzunge oder Membran benötigt wird.

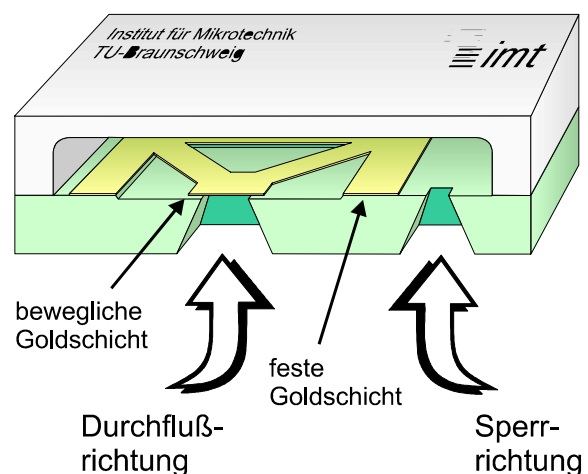


Abb. 4.19 Schemazeichnung des passiven Ventils

Abbildung 4.19 zeigt den schematischen Ventilaufbau. Eine frei bewegliche, 300 nm dicke Goldschicht befindet sich über dem Ventilzulauf und kann diesen bei Betrieb in Sperrichtung verschließen. In Durchlaßrichtung wird die Membran angehoben, so daß das Fluid seitlich vorbei strömen kann. Das dargestellte Ventil wird mit Hilfe der Opferschichttechnik realisiert. Hierbei wird auf das Siliziumsubstrat eine 600 nm dicke Oxidschicht abgeschieden und anschließend strukturiert. Über diese Opferschicht wird dann die spätere Membran aus Gold aufgesputtert. Wichtig ist hierbei, daß die Goldmembran die Oxidschicht überspannt und einen etwa 200 µm breiten Rand um die Opferschicht bildet. Nachdem die Goldschicht strukturiert worden ist, kann mit Hilfe von Flußsäure die Oxidschicht unter dem Gold entfernt werden, so daß eine am Rand befestigte, ansonsten aber frei bewegliche Goldmembran entsteht. Abbildung 4.20 zeigt die komplett strukturierte und entsprechend freigeätzte Goldmembran, während in Abbildung 4.21 das Foto des funktionstüchtigen und mit zwei Glaskapillaren versehenen Ventils zu sehen ist.

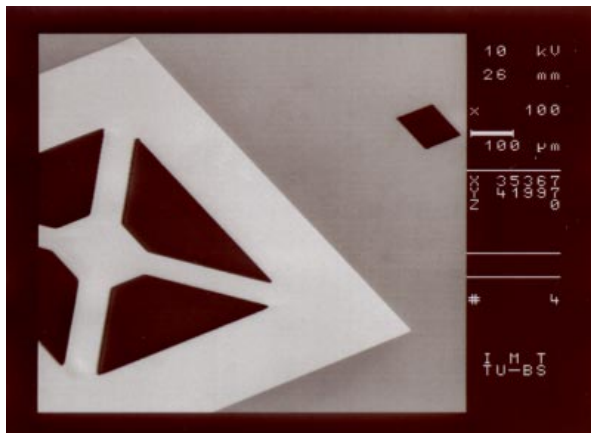


Abb. 4.20 Goldmembran nach Entfernen der Opferschicht

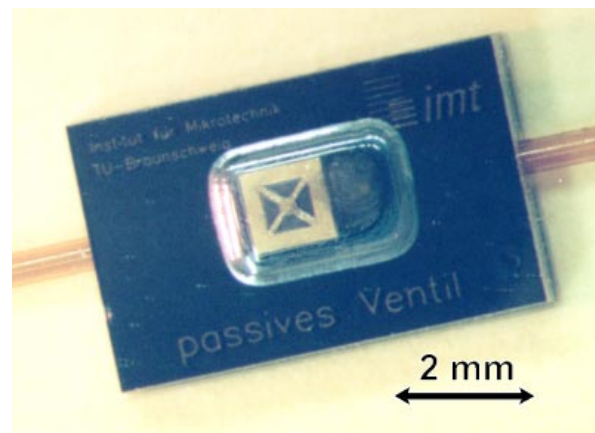


Abb. 4.21 Passives Ventil (Rückschlagventil)

4.2.2.1 Mikrotechnische Realisierung des Ventils

Abbildung 4.22 zeigt die einzelnen Herstellungsschritte des Ventils. Auf dem beidseitig polierten Siliziumsubstrat wird eine 100 nm dicke Nitrid- und eine 300 nm dicke Plasmaoxidschicht abgeschieden (Abb. 4.22a). Nachdem das Nitrid mittels heißer Phosphorsäure strukturiert wurde (Abb. 4.22b), wird erneut auf die Substratober- und Unterseite eine Nitrid- und Oxidschicht abgeschieden (Abb. 4.22c). Während das Oxid auf der Oberseite mit Fotolack geschützt wird, kann das Unterseitenoxid strukturiert werden und dient dann im folgenden Phosphorsäureätzschritt als Maskierschicht für das darunter befindliche Nitrid (Abb. 4.22d). Nun folgt der erste, 60 µm tiefe KOH-Ätzschritt (Abb. 4.22e). Um die Anschlußkapillaren später im Ventil befestigen zu können, muß eine 280 µm tiefe Führung in das Substrat geätzt werden. Hierfür wird die unterste Nitridschicht auf der Substratrückseite mit heißer Phosphorsäure entfernt, während sie auf der Oberseite mit einem zusätzlichen Plasmaoxid geschützt wird. Im folgenden

zweiten KOH-Schritt kann nun die Kapillarführung in das Substrat geätzt werden (Abb. 4.22f). Während auf der Unterseite die verbleibende Nitridschicht mit einem Plasmaoxid geschützt wird, wird sie auf der Oberseite mit heißer Phosphorsäure entfernt (Abb. 4.22g). Ein 600 nm dickes Plasmaoxid, welches auf die Substratoberseite abgeschieden und strukturiert wird, dient als Opferschicht (Abb. 4.22h). In Abbildung 4.22i erkennt man, wie die aufgesputterte Goldschicht an beiden Seiten über die Opferschicht hinausragt. Durch den dritten KOH-Schritt wird das letzte Silizium unter der Opferschicht entfernt. Nun kann die Oxidschicht mittels Flußsäure geopfert werden, so daß die leicht bewegliche Goldmembran freigelegt wird (Abb. 4.22j). Sowohl auf die Ober-, als auch auf die Unterseite des Ventilkörpers muß noch ein strukturiertes Pyrexglas aufgebondet werden, um das passive Ventil abzuschließen.

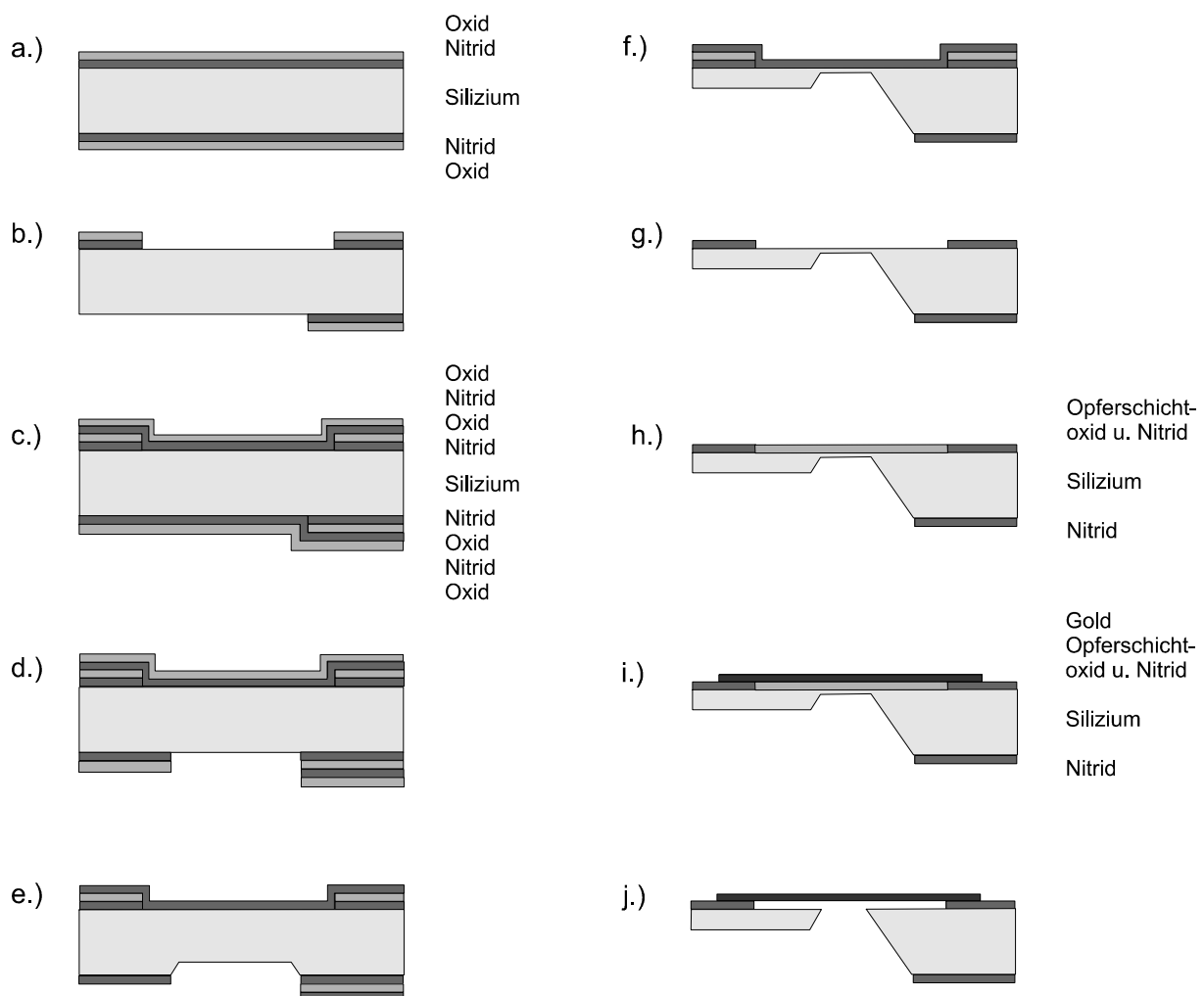


Abb. 4.22 Herstellungsschritte für die Fertigung eines passiven Ventils nach dem Prinzip der Opferschichttechnik

Abbildung 4.23 zeigt die Meßkurve des hergestellten Ventils bei Betrieb in Sperr- und Durchlaßrichtung. Da die Goldmembran mit einer Dicke von 300 nm sehr dünn ist, reagiert das Ventil sehr empfindlich auf geringe Druckschwankungen. Im Gegensatz zu Ventilen die mit unempfindlichen Siliziumzungen sperren, darf bei dieser Bauweise ein maximaler Gegendruck, wie in diesem Fall von 500 mbar nicht überschritten werden, da sonst die weiche Goldmembran in die Durchlaßöffnung gedrückt wird.

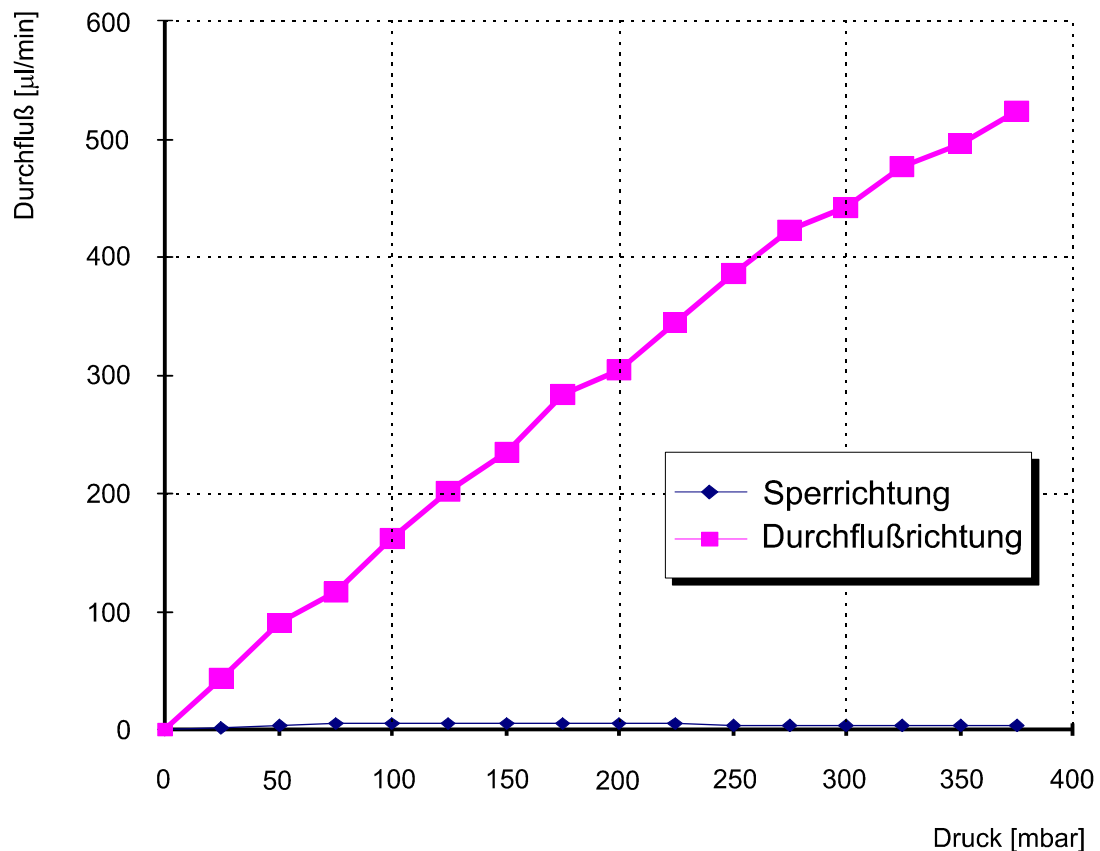


Abb. 4.23 Meßkurve des passiven Ventils in Sperr- und Durchlaßrichtung

4.3 Mikropumpen

Die Förderung und Dosierung von Gasen und Flüssigkeiten stellt eine wichtige Voraussetzung für viele Anwendungen in der chemischen Analytik, der Biotechnologie und der Medizintechnik dar. Hierbei besteht die Forderung nach Entwicklung portabler Systeme mit geringer Größe, Gewicht und Energieverbrauch, was beispielsweise in der Medizintechnik als unverzichtbares Einsatzkriterium für tragbare oder implantierbare Medikamentendosiersysteme gilt.

Generell läßt sich zwischen Pumpen unterscheiden, bei denen die Flüssigkeit mechanisch verdrängt wird (z. B. Membranpumpen, peristaltische Pumpen) und Pumpen bei denen die treibenden Kräfte direkt auf die Flüssigkeit wirken (z. B. elektrohydrodynamisch oder elektroosmotisch arbeitende Pumpen [Man94]).

Mikromembranpumpen bestehen entsprechend Abbildung 4.24 aus mehreren unterschiedlich strukturierten Siliziumsubstraten, die eine Pumpkammer bilden. Ein Teil der mit Flüssigkeit gefüllten Kammer ist von einer beweglichen Membran begrenzt. Aufgrund der Inkompressibilität der Flüssigkeit führt eine Membranbewegung, bei der sich die Pumpkammer vergrößert, zu einem Ansaugen der Flüssigkeit in die Kammer, während eine Verkleinerung die Verdrängung der Flüssigkeit aus der Pumpkammer bewirkt. Durch Einsatz von zwei passiven Rückschlagventilen kann der Flüssigkeitsströmung beim Ansaugen und Verdrängen eine definierte Richtung aufgeprägt werden [Zen93].

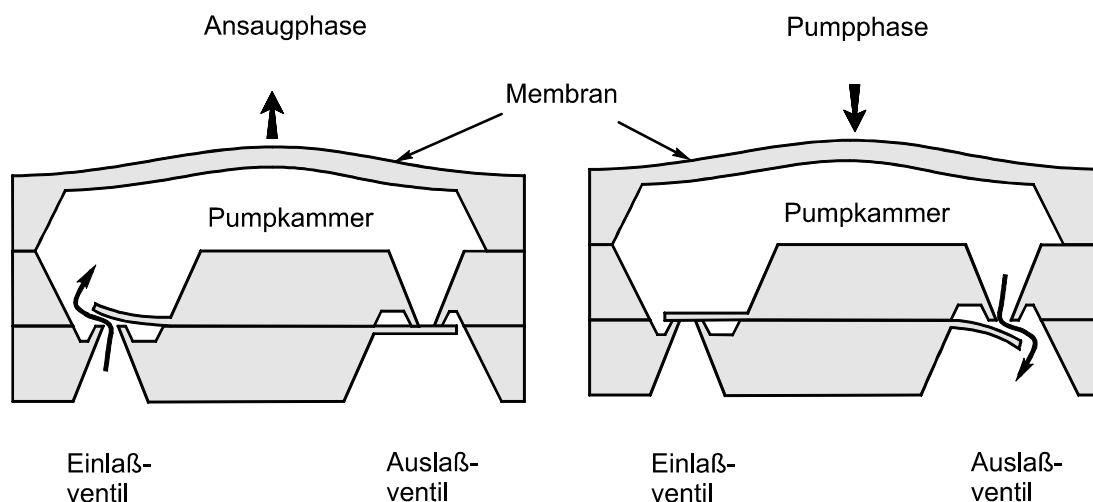


Abb. 4.24 Ansaug- und Pumpphase einer Membranpumpe

In Abbildung 4.24 werden die beiden Phasen eines Pumpzyklusses verdeutlicht. Durch Auslenken der Membran wird das Pumpkammervolumen vergrößert. Dadurch entsteht in der Kammer gegenüber dem Einlaßventil ein Unterdruck. Dieser Druckunterschied führt dazu, daß sich das Ventil öffnet, und das einströmende Fluid die Druckdifferenz ausgleicht. Durch die gegenläufige Orientierung wird dabei das Auslaßventil geschlos-

sen. Bis zum Erreichen des Druckausgleichs befindet sich die Pumpe in der Ansaugphase. Danach wird durch Verkleinern der Pumpkammer ein Überdruck erzeugt, wodurch sich das Auslaßventil öffnet und das Fluid bis zum Druckausgleich aus der Pumpkammer herausgedrückt wird (Pumpphase).

Bei elektrohydrodynamischen (EHD) Pumpen werden Kräfte auf die Flüssigkeit durch Wechselwirkung zwischen hohen elektrischen Feldern und in die Flüssigkeit injizierte oder bereits vorhandene Ionen erzeugt. Die ionisierten Flüssigkeitsteilchen werden zwischen den Elektroden beschleunigt und führen somit durch Impulsübertragung auf die neutralen Teilchen der Flüssigkeit zu einer gleichmäßigen Flüssigkeitsströmung. Es können demzufolge nur elektrisch isolierende und polare Flüssigkeiten gepumpt werden (DI-Wasser, Isolieröle, Ethanol,...). EHD-Pumpen erfordern im Vergleich zu herkömmlichen Mikropumpen keine bewegten Teile und sind einfach herzustellen [Oeh98], [Ric91], [Fuh92], [Fuh94].

4.3.1 Membranpumpen mit Rückschlagventilen

Abbildung 4.25 zeigt den schematischen Aufbau einer Membranpumpe, die dem Fluid, mit Hilfe von zwei passiven Zungenventilen (Kapitel 4.2.1), eine definierte Strömungsrichtung aufprägt.

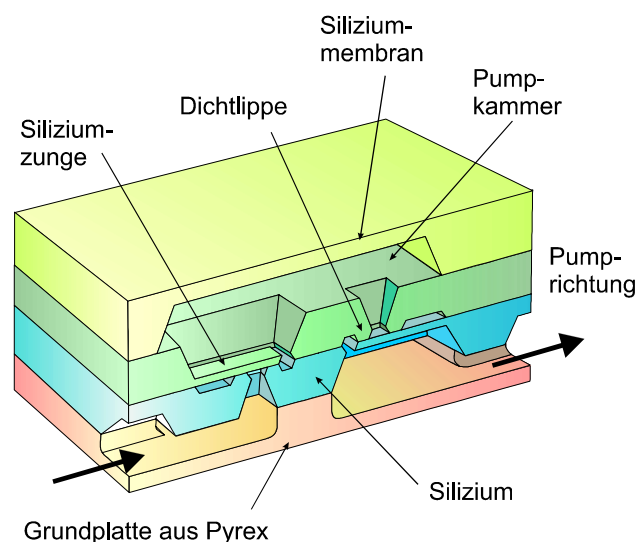


Abb. 4.25 Mikromembranpumpe mit zwei passiven Rückschlagventilen

Die Pumpe besteht aus drei aufeinander gebondeten Siliziumsubstraten. Unter dem Silizium befindet sich anodisch gebondet als Grundplatte ein 500 μm dickes Pyrexglas, in das die notwendigen Fließkanäle und die Kapillaranschlüsse geätzt werden. Die Zungen der beiden Rückschlagventile haben eine Länge von 1790 μm und sind 370 μm breit. Am Ende der 15 μm dicken Zunge befindet sich ein 790 μm x 790 μm großes Paddel, mit dem die 350 μm große Ventilöffnung verschlossen werden kann. Die Dichtlippe hat dabei eine Breite von 50 μm .

4.3.1.1 Mikrotechnische Realisierung der Membranpumpe

Entsprechend Abbildung 4.25 besteht die Pumpe aus drei Siliziumsubstraten. Im oberen Substrat befindet sich die Pumpkammer. Sie wird durch eine ca. 20 µm dicke Membran abgeschlossen. Die exakte Membrandicke ist jedoch vom verwendeten Aktortyp abhängig. Die Pumpkammer wird durch KOH-Ätzen erzeugt, wobei eine Nitridschicht zur Maskierung eingesetzt wird.

Sowohl auf dem mittleren, als auch auf dem unteren Siliziumsubstrat befindet sich neben der Dichtlippe auch eine Ventilzunge, deren Dicke von 15 µm exakt eingehalten werden muß. Da keine entsprechend genauen Meßgeräte zur Bestimmung der Substratdicke am Institut für Mikrotechnik vorhanden sind, wird eine zusätzliche Teststruktur eingesetzt. Die Wirkungsweise dieser Struktur wird sowohl in Abbildung 4.26a bis j, als auch in Abbildung 4.27a bis j dargestellt. Sie beruht darauf, daß zu Beginn des naßchemischen Ätzens ein 30 µm tiefer Pyramidenstumpf (doppelte Tiefe der späteren Zungendicke) in das Substrat geätzt wird. Die Tiefe kann mit einem Tastmeßgerät (Tencor) exakt ermittelt werden. Während des weiteren Prozeßverlaufs muß das Substrat solange geätzt werden, bis die Teststruktur vollständig durchgeätzt ist. Abbildung 4.27g verdeutlicht diesen Zustand. Man erhält auf diese Weise, unabhängig von der anfänglichen Substratdicke, einen Siliziumbereich mit einer Dicke von exakt 30 µm. Wird jetzt das Nitridfenster in Abbildung 4.27h geöffnet, so kann durch beidseitiges Ätzen die Ventilzunge freigelegt werden. Hierdurch ergibt sich für die Zunge die gewünschte Dicke von 15 µm. Das Verfahren hat sich in der Praxis sehr gut bewährt, die erreichte Genauigkeit liegt bei etwa $\pm 0,5$ µm.

Die Herstellung des mittleren Siliziumsubstrates wird in Abbildung 26a bis j gezeigt. Auf das Substrat wird eine 100 nm dicke Nitrid- und eine 600 nm dicke Oxidschicht abgeschieden. Die PECVD-Oxidschicht dient während des Phosphorsäureätzens als Maskierung für die Nitridschicht (Abb. 4.26a). Im Anschluß wird eine zweite LPCVD-Nitridschicht beidseitig abgeschieden und auf der Unterseite mit einem Oxid (Abb. 4.26b) vor dem anschließenden Phosphorsäureschritt (Abb. 4.26c) geschützt. Das anschließend auf die Oberseite aufgebrachte und strukturierte Oxid (Abb. 4.26d) dient zur Maskierung der Teststruktur bei dem ersten 30 µm tiefen KOH-Ätzschritt (Abb. 4.26e). Danach wird mit gepufferter Flußsäure auf beiden Seiten die Oxidschicht entfernt (Abb. 4.26f). Der zweite KOH-Ätzschritt wird solange ausgeführt, bis die Teststruktur vollständig durch das Substrat geätzt ist (Abb. 4.26g). Nun wird das Nitrid auf der Substratoberseite durch ein zusätzliche Oxid geschützt, während die Nitridschicht auf der Unterseite entfernt wird (Abb. 4.26h). Im dritten KOH-Ätzschritt werden die 15 µm dicken Zungen bzw. die 15 µm dicke Dichtlippe freigelegt. Die verbleibende Maskierschicht wird erst direkt vor dem Bondprozeß mit 40 %iger Flußsäure entfernt.

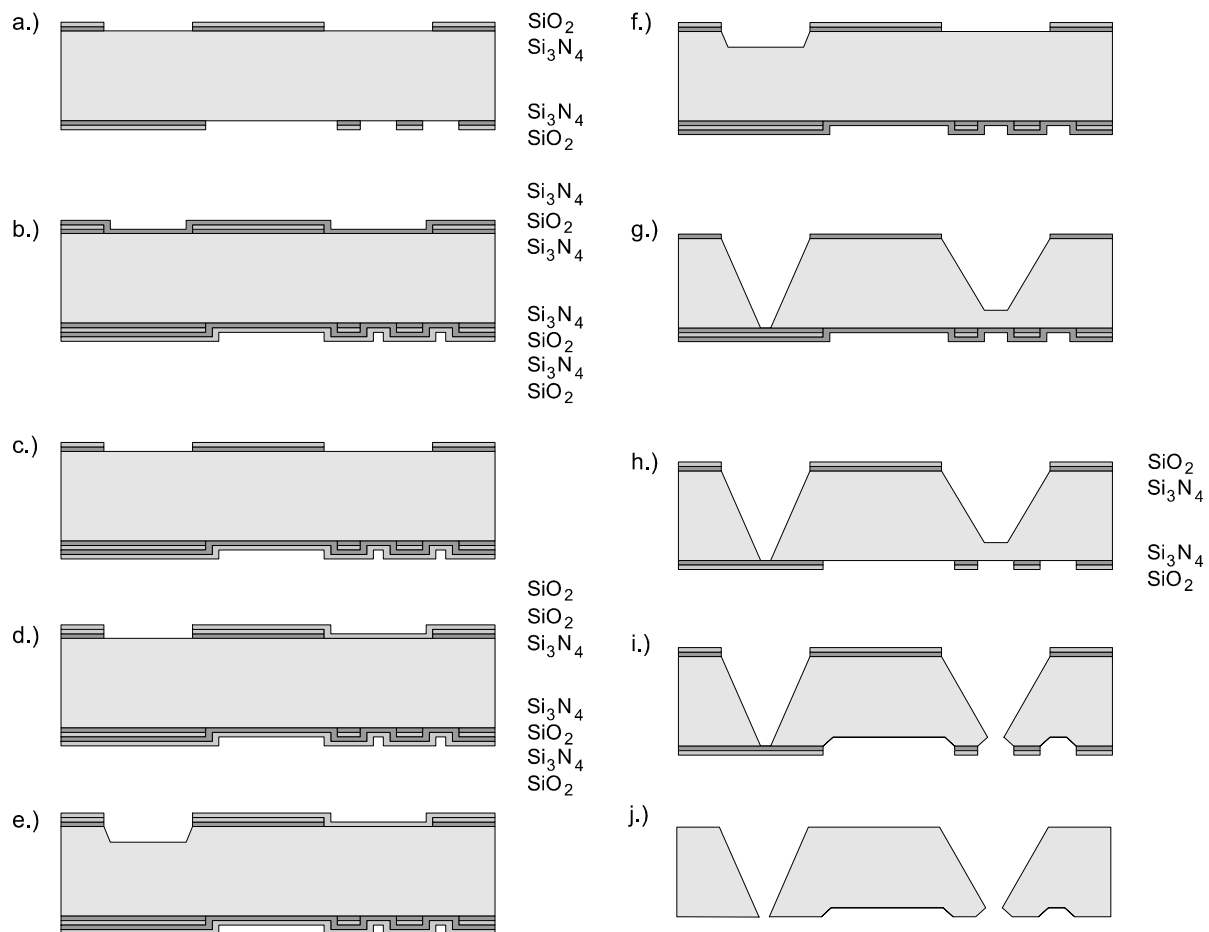


Abb. 4.26 Technologieablaufplan zu Herstellung des mittleren Siliziumsubstrates der Mikropumpe

Die Herstellung des unteren Siliziumsubstrates wird in Abbildung 4.27a bis j gezeigt. Als erstes wird hier eine 600 nm dicke PECVD-Oxidschicht abgeschieden und strukturiert (Abb. 4.27a). Dieses Oxid sorgt während des späteren Silizium-Bondprozesses dafür, daß die Siliziumzunge nicht die Dichtlippe berühren kann. Nach Abschluß des Bondprozesses wird die Oxidschicht mit Flußsäure entfernt. Als nächstes folgt wieder eine Schichtkombination aus Nitrid und Oxid, wobei die Oxidschicht zur Maskierung des Nitrids verwendet wird (Abb. 4.27b). In Abbildung 4.27c wird eine weitere Nitrid- sowie eine Oxidschicht abgeschieden und strukturiert. Zur Maskierung der Teststruktur, während des ersten 30 µm tiefen KOH-Ätzschrittes, wird auf die Substratunterseite ein Plasmaoxid abgeschieden (Abb. 4.27d). Das Oxid wird im Anschluß mit gepufferter Flußsäure entfernt, woran sich der zweite KOH-Ätzschritt anschließt (Abb. 4.27e). Mit einer PECVD-Oxidschicht wird das Nitrid auf der Substratoberseite geschützt, während es auf der Unterseite mit heißer Phosphorsäure entfernt wird (Abb. 4.27f). Der nun folgende dritte KOH-Ätzschritt wird solange ausgeführt, bis die Teststruktur vollständig durchgeätzt ist. Damit ist sichergestellt, daß sich an der Stelle, an der später die Ventile entstehen soll, eine 30 µm dicke Membran befindet (Abb. 4.27g).

Nachdem ein Oxid auf der Substratunterseite abgeschieden wurde, kann das Nitrid von der Oberseite entfernt werden. Durch den vierten KOH-Ätzschrift wird nun die 15 μm dicke Siliziumzunge freigelegt (Abb. 4.27i). Die verbleibende Nitrid-, Oxidschicht bleibt bis zum Siliziumbondprozeß als Schutzschicht auf dem Substrat (Abb. 4.27j).

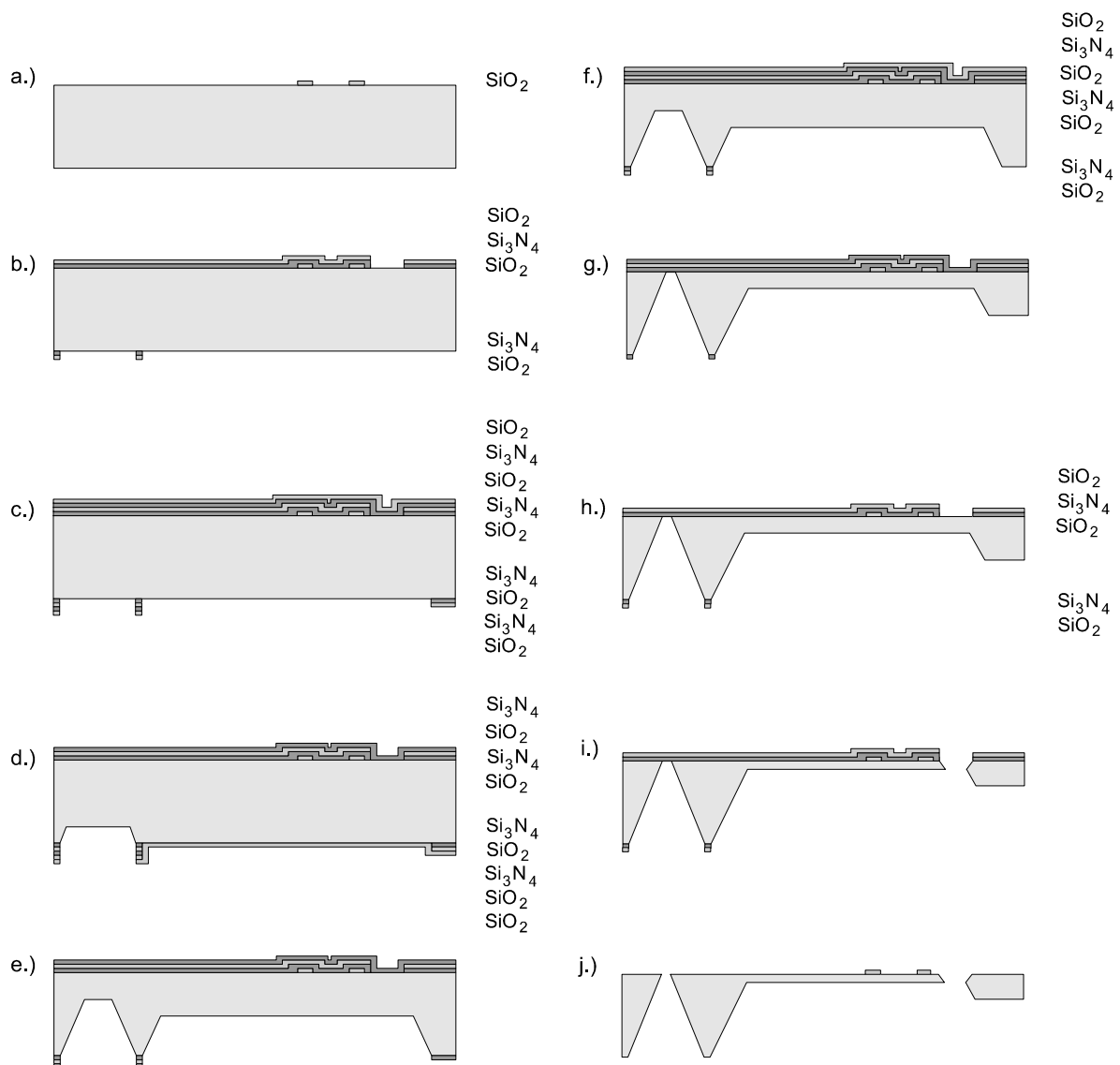


Abb. 4.27 Technologischer Ablaufplan zur Herstellung des unteren Siliziumsubstrates der Mikropumpe

Mit Hilfe des Silizium-Direkt-Bondverfahrens (Kapitel 2.8.2) werden die drei Siliziumsubstrate aneinander gebondet. Abbildung 4.28 zeigt die Aufnahme von den drei übereinander gebondeten Siliziumsubstraten mit einer Infrarot Kamera. Neben der Justage wird die IR-Kamera auch zur Überprüfung des Bondprozesses eingesetzt. Bei einer fehlerhaften Bondverbindung erkennt man durch Lufteinschlüsse Interferenzstreifen (Abb. 2.67).

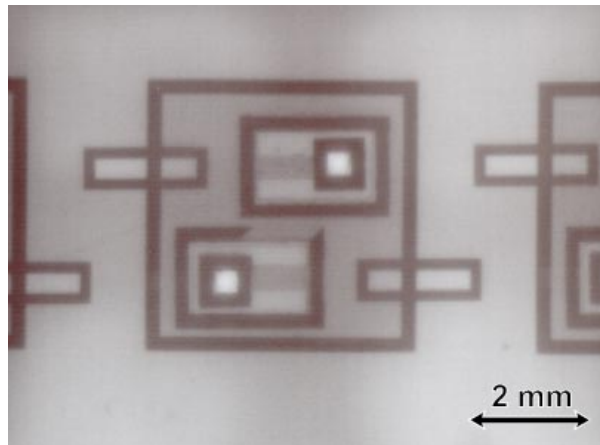


Abb. 4.28 Mit einer IR-Kamera wird der Bondprozeß der drei Siliziumsubstrate überprüft

Im Anschluß werden die Siliziumsubstrate einer 60 Minuten andauernden Wärmebehandlung bei 1100 °C ausgesetzt, wodurch eine chemische Si-Si Verbindung entsteht. Nach Entfernung der in Abbildung 4.27j gezeigten Oxidabstandsschicht, kann mit Hilfe der anodischen Bondtechnik die aus Pyrexglas bestehende Grundplatte unter das Siliziumsubstrat gebondet werden. Die Verwendung einer Grundplatte, in der alle Fließkanäle strukturiert werden, hat sich in der Praxis besonders bewährt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß komplexe Mikrofluidsysteme aus einzelnen Komponenten im „Baukastensystem“ zusammengestellt werden können, ohne daß Prozeßabläufe grundlegend geändert werden müssen [Mül98].

4.3.1.2 Aktorprinzipien zum Antrieb der Mikropumpe

Für die entwickelte Mikropumpe soll ein Aktorprinzip eingesetzt werden, mit dem Antriebsfrequenzen um 100 Hz möglich sind. Die Ergebnisse aus Kapitel 3 haben gezeigt, daß bei diesen Frequenzen thermische Aktoren nicht geeignet sind. Daher soll die Membran der Pumpkammer mit einem piezoelektrischen Aktor ausgelenkt werden. Die Piezokeramik (bimorpher Biegeaktor) wird dazu auf der Membran befestigt und mit einer Rechteckspannung von 70 V angesteuert. Abbildung 4.29 zeigt das typische Pumpverhalten in Abhängigkeit von der Frequenz.

Die durchschnittliche Leistung der Mikropumpen liegt bei einer Ansteuerfrequenz von 50 Hz bei etwa 55 µl/min (DI-Wasser). Dabei wird ein Pumpdruck von bis zu 30 mbar aufgebaut. Einzelne Exemplare, bei denen die Ventilzungen sehr dünn sind, schaffen Höchstleistungen von bis zu 330 µl/min (DI-Wasser). Die erreichte Förderhöhe liegt dann bei nahezu 50 cm Wassersäule.

Nach [Ric98] wirken Mikropumpen selbstansaugend, wenn das Kompressionsverhältnis ε zwischen Schlagvolumen ΔV und Totvolumen V_o größer als 0,07 ist.

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V_o} \quad \text{Gl. 4-18}$$

Bei einem Verhältnis ε von größer 0,01 sind die Pumpen blasentolerant. Dies bedeutet, daß einzelne Luftblasen in den Fließkanälen nicht zum Abbruch der Pumpwirkung führen. In der Praxis hat sich gezeigt, daß die entwickelte Mikropumpe bei einer maximalen Membrandurchbiegung von 50 µm ein Kompressionsverhältnis von $\varepsilon = 0,076$ erreicht und damit auch selbstansaugend ist. Um diese Wirkung auch bei geringeren Membrandurchbiegungen zu erhalten, muß das Kammervolumen jedoch deutlich reduziert werden.

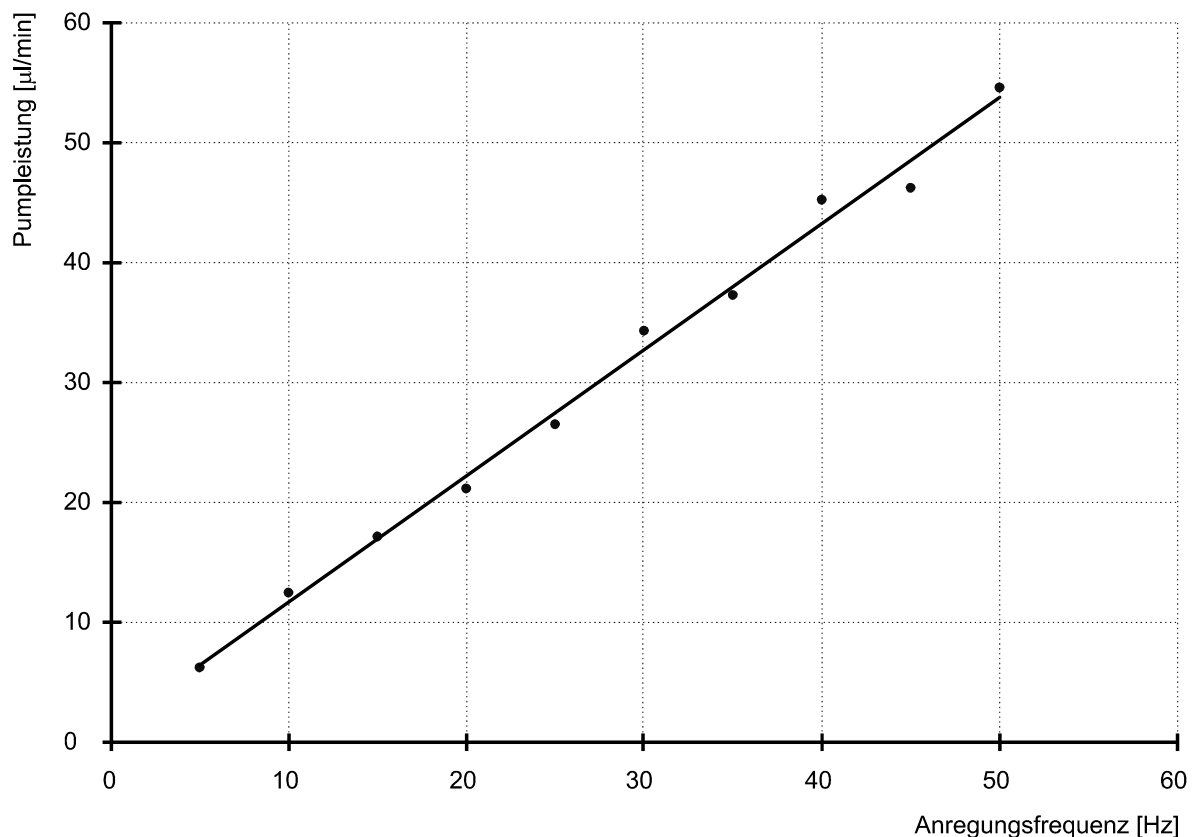


Abb. 4.29 Pumpleistung in Abhängigkeit der Antriebsfrequenz bei Einsatz eines piezoelektrischen Aktors

Als Alternative zum piezoelektrischen Aktor wurde die Mikropumpe auch mit einem elektrostatischen Aktor betrieben. Der Vorteil liegt hier in der Möglichkeit, die vollständige Pumpe im Batch-Prozeß herstellen zu können. Dies ist deshalb besonders wichtig, weil die Mikropumpe nur ein Teil des späteren Analysesystems ist. Abbildung 4.30 zeigt die Pumpe mit einem elektrostatischen Aktor. Sämtliche Substrate sind über Bondprozesse aneinander gefügt worden, so daß auf Klebverbindungen vollständig verzichtet wurde. Die Wirkungsweise des Aktors wurde in Kapitel 3.2.5 ausführlich beschrieben. Die Realisierung des Antriebs einer Mikropumpe ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Für eine praxismgerechte Kontaktierung des Aktors muß der Anschluß der festen Gegenelektrode von der Unterseite des Pyrexsubstrates auf die Oberseite des Siliziums geführt werden (Abb. 4.31). Dies erreicht man mit einem zweistufigen Ätzprozeß des Pyrexsubstrates. Hierbei wird im ersten Schritt der eigentliche Elektrodenabstand von etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ strukturiert, im zweiten Schritt folgt die ca. 500 nm große Vertiefung für die Kontaktierung. Die Schichtdicke der beiden Goldleiterbahnen beträgt etwa 300 nm . Durch die Anodische Bondverbindung des Pyrexglases mit dem Siliziumsubstrat entsteht an der $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ großen Kontaktfläche ein stabiler elektrischer Kontakt.

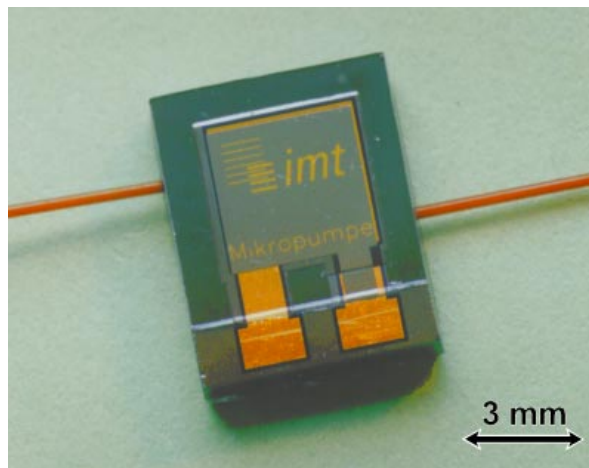


Abb. 4.30 Mikropumpe mit einem elektrostatischen Aktor

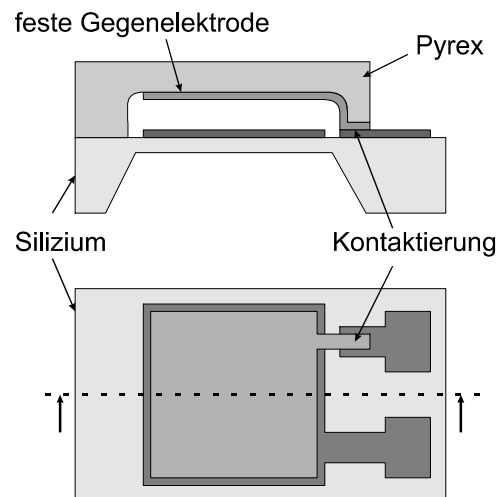


Abb. 4.31 Schematischer Aufbau des elektrostatischen Aktors

4.3.2 Membranpumpen mit Düse-Diffusor Elementen

Die bisher realisierten Mikropumpen verwenden passive Zungenventile, um dem Fluid eine definierte Strömungsrichtung aufzuprägen. Bei Einsatz dieser Rückschlagventile tritt in Sperrichtung nahezu kein Leckstrom auf. Dafür ist die technologische Herstellung jedoch sehr aufwendig (Kapitel 4.3.1). Weiterhin kann es zu Problemen kommen, wenn sich auf der Dichtlippe Verunreinigungen anlagern oder Luftblasen ein vollständiges Schließen der Zunge verhindern. Im folgenden Kapitel wird eine robuste und einfach herzustellende Mikropumpe beschrieben, die anstatt zweier Zungenventile unempfindliche Düse-Diffusor Elemente enthält. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, daß der Strömungswiderstand eines konisch zulaufenden Kanals in Vorwärtsrichtung (Düse) größer als in Rückwärtsrichtung (Diffusor) ist. Den Vorteilen einer robusten und einfach zu fertigenden Mikropumpe stehen jedoch der schlechtere Wirkungsgrad und die nicht vorhandene Rückflußsperre als Nachteile entgegen.

4.3.2.1 Charakterisierung von Düse-Diffusor Elementen

Abbildung 4.32 zeigt eine Übersicht verschiedener mikrotechnisch hergestellter Düse-Diffusor Elemente. Von Gerlach [Ger96] und Koch [Koc98] wird ein Element vorgestellt, welches die ätzbegrenzenden (111)-Ebenen ausnutzt, um eine pyramidenstumpfförmige Kanalstruktur herzustellen. Aus der Kristallstruktur von Silizium ergibt sich daher zwangsläufig ein Öffnungswinkel von $70,6^\circ$ (Abb. 4.32a). Obwohl nach [Ger97] und [Ols97a] der Wirkungsgrad von schlanken, langen Düse-Diffusor Elementen mit Öffnungsweiten zwischen 5° und 10° deutlich höher liegt, sind hiermit funktionstüchtige Mikropumpen verwirklicht worden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich

bei dieser Bauweise das Düse-Diffusor Element nicht nur in seiner Breite, sondern auch in der Tiefe verjüngt. Diesen Vorteil können die in Abb. 4.32b und Abb. 4.32c gezeigten Elemente nicht ausnutzen, dafür können hier die Öffnungswinkel frei gewählt werden. Der Kanal in Abbildung 4.32b kann mit Hilfe der Trockenätztechnik [Ols97b] oder auch durch Laserbearbeitung [Lud98] hergestellt werden. Bei beiden Verfahren kann das Verhältnis von Kanalbreite zu Kanaltiefe beliebig gewählt werden. Dies ist jedoch nicht bei der in Abb. 4.32c gezeigten Struktur möglich. Hier ist das Düse-Diffusor Element durch isotropes Ätzen von Silizium (Kapitel 2.71) hergestellt worden [Ols95].

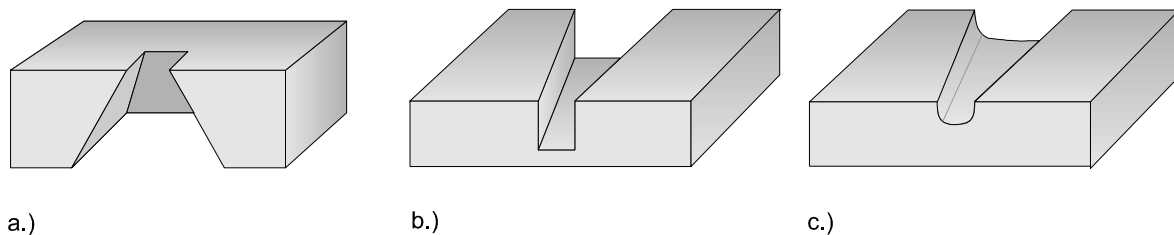


Abb. 4.32 Verschiede mikrotechnisch realisierte Düse-Diffusor Elemente

Vereint man die Vorzüge der bekannten Düse-Diffusor Elemente wie lange Kanalstrukturen, Öffnungsweiten zwischen 5° und 10° , Verjüngung in der Strukturbreite und Tiefe, sowie kostengünstige Herstellung durch naßchemisches Ätzen, so erhält man die in Abbildung 4.33 gezeigte Geometrie. Durch die ätzbegrenzende Wirkung der (111)-Ebenen beim anisotropen Ätzen tritt bei einer Kanalbreite b der geometrische Ätzstopp in der Tiefe $t = b \cdot 2^{-0,5}$ auf. Man erhält somit einen v-förmigen Fließkanal, der sich sowohl in der Breite, als auch in der Tiefe mit zunehmender Länge verjüngt. Abbildung 4.34 zeigt ein entsprechend geätztes Düse-Diffusor Element, bei dem die konvexen Ecken durch Kompensationsstrukturen geschützt werden [Mül98]. Die rauhe, leicht schuppige Kanaloberfläche ist prinzipbedingt, kann aber durch einen anschließenden isotropen Ätzschritt geglättet werden.

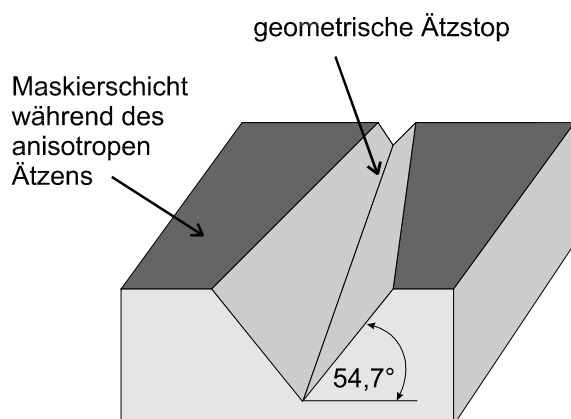


Abb. 4.33 Schemazeichnung des neuen, optimierten Düse-Diffusor Elements

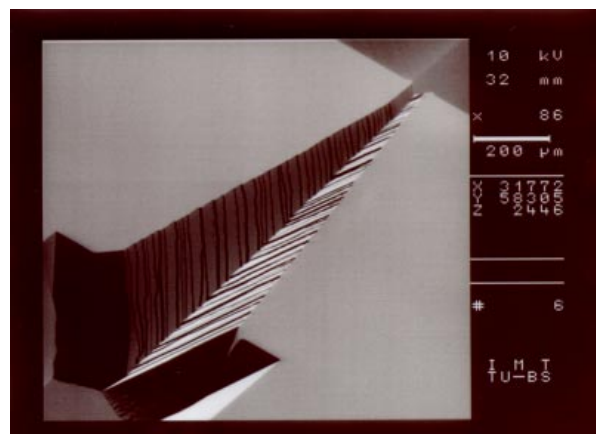


Abb. 4.34 REM-Aufnahme des in KOH geätzten Düse-Diffusor Elements

4.3.2.2 Meßtechnische Bewertung

Um die Strömungseigenschaften des in Abbildung 4.34 vorgestellten Düse-Diffusor Elements näher zu untersuchen, sind Elemente mit unterschiedlichen Geometrien hergestellt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass der engste Kanalquerschnitt nicht schmaler als 100 µm sein sollte. Bei deutlich kleineren Querschnitten steigt der benötigte Druck, um das Düse-Diffusor Element zu durchströmen, überproportional an. Des Weiteren hat sich bei den Fließversuchen gezeigt, dass Kanalquerschnitte unter 50 µm sich leicht durch Verunreinigungen zusetzen. Die besten Ergebnisse sind bei Düse-Diffusor Längen um 1500 µm ermittelt worden. Längere Elemente brachten dagegen keine Vorteile mehr. Der breiteste Kanalquerschnitt ist auf Grund des geometrischen Ätstopps von der Substratdicke abhängig. Die verwendeten Siliziumwafer haben eine Dicke von 360 µm, bei einem gewählten Ätzstopp in einer Tiefe ed von ca. 280 µm ergibt sich damit die maximal mögliche Kanalbreite b zu $b = \sqrt{2} \cdot ed = 400 \mu\text{m}$.

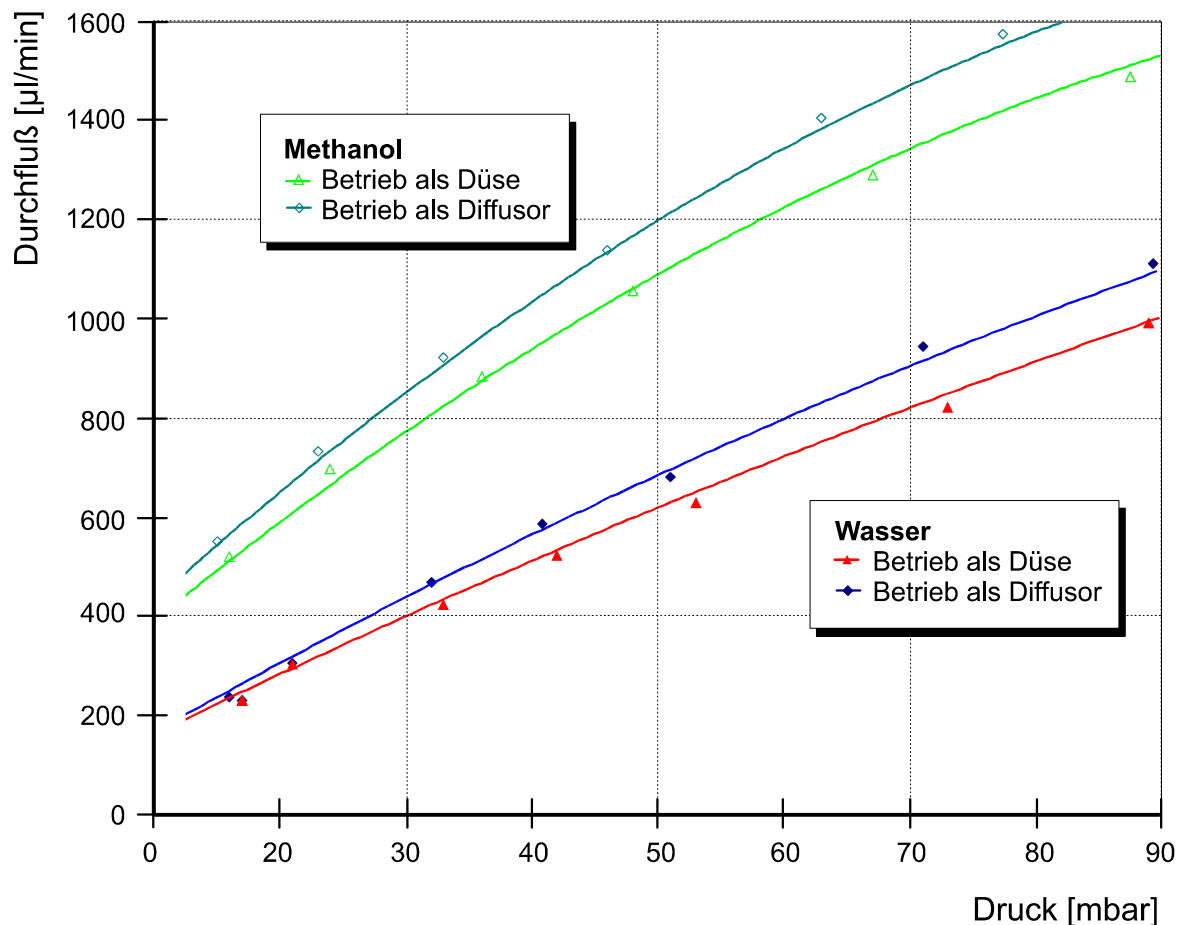


Abb. 4.35 Fließverhalten eines Düse-Diffusor Elementes

Abbildung 4.35 zeigt das Strömungsverhalten eines Düse-Diffusor Elements mit einer Länge von 1600 µm, der schmalste Kanalquerschnitt beträgt hier 92 µm, der breiteste Querschnitt 400 µm. Damit ergibt sich ein Öffnungswinkel von 11°. Durch Aneinander-

bonden von zwei in Abbildung 4.33 schematisch gezeigten Elementen, erhält man einen geschlossenen Fließkanal, an dessen Ein- und Ausgang für Meßzwecke Glaskapillaren befestigt werden können. Die Fließversuche sind mit Wasser und Methanol durchgeführt worden. In Abbildung 4.35 erkennt man, daß bei konstantem Druck durch ein Düse-Diffusor Element in Diffusorrichtung mehr Fluid durchströmt als in Düsenrichtung. Aufgrund der unterschiedlichen Viskosität von Wasser und Methanol liegen die Durchflußmengen für Methanol deutlich über denen von Wasser.

4.3.2.3 Realisierung der Mikropumpe

Abbildung 4.36 zeigt den schematischen Aufbau einer Mikropumpe, die als passive Ventile zwei Düse-Diffusor Elemente verwendet [Büt98a], [Büt98b]. Die Membranbewegung erfolgt mit einem in Kapitel 3 beschriebenen Antriebsmechanismus. Neben einem Bimetallaktor ist auch ein piezoelektrischer Antrieb realisiert worden. Die entwickelte Mikropumpe besitzt sowohl am Eingang wie auch am Ausgang der Pumpkammer eine Düse-Diffusor Element. Während der Druckphase wird das Fluid durch beide Öffnungen der Pumpkammer herausgedrückt. Da der Strömungswiderstand der Düse größer als der des Diffusors ist, entsteht in Diffusorrichtung ein größerer Fluß. In der Saugphase strömt von beiden Seiten das Fluid in die Pumpkammer. Die Düse wird jetzt als Diffusor betrieben, so daß durch sie mehr Fluid in die Pumpkammer gelangt als in der Druckphase durch sie entweicht. Bei einer Betriebsfrequenz von 800 Hz wird mit Wasser ein Pumpdruck von 43 mbar und eine Pumprate von 112 $\mu\text{l}/\text{min}$ erreicht.

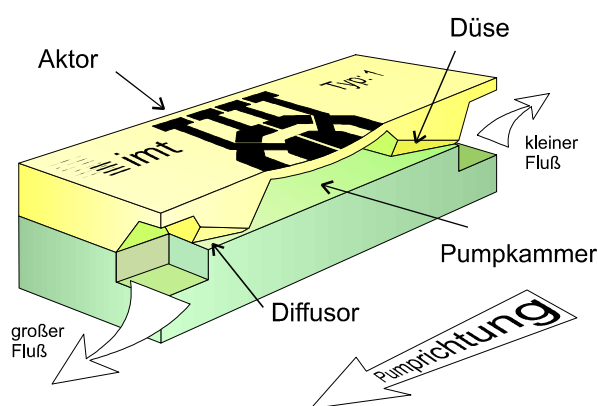


Abb. 4.36 Schematische Aufbau einer Mikropumpe mit zwei Düse-Diffusor Elementen

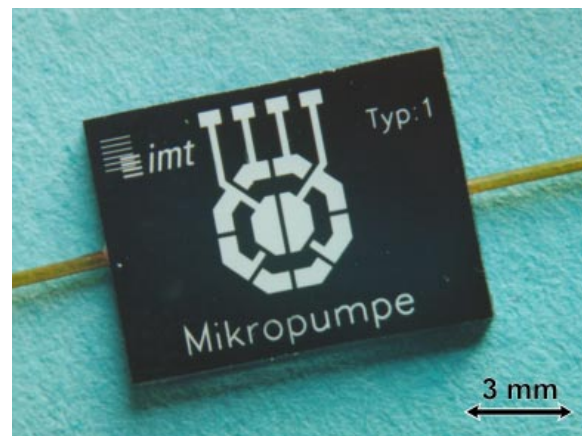


Abb. 4.37 Foto einer Mikropumpe, die mit einem Bimetallaktor angetrieben wird

Der einfache Aufbau dieser Mikropumpe wird schon in der Schemazeichnung (Abb. 4.36) deutlich. Auf einem (100)-orientiertes Siliziumsubstrat wird eine 100 nm dicke Nitridschicht abgeschieden und mittels heißer Phosphorsäure strukturiert. Diese Schicht dient im folgenden anisotropen Ätzschritt als Maskierung. Die Pumpkammer kann entweder entsprechend Abbildung 4.36 mit einem anodisch gebondeten Pyrexdeckel

oder mit einem ebenfalls strukturierten Siliziumsubstrat verschlossen werden. Im letzteren Fall verdoppelt sich der Kanalquerschnitt, was sich auf die tatsächlich erreichte Pumpleistung positiv auswirkt. Abbildung 4.37 zeigt eine Mikropumpe, die als Antrieb einen Bimetallaktor verwendet. Hierfür werden in die 20 µm dicke Membran Widerstandswannen eindiffundiert und mittels einer 500 nm dicken Oxidschicht isoliert. Mit Flußsäure werden nun in die Isolationsschicht Kontaktfenster geätzt. Die aufgesputterte Aluminiumschicht hat eine Dicke von 3 µm. Sie wird zur Kontaktierung der Heizwiderstände genutzt und dient, neben dem Silizium, als zweites Material für den Bimetalleffekt (Kapitel 3.2.4).

4.3.2.4 Überschlägige Berechnung der Pumpleistung

Die Berechnung der Pumpleistung von Mikropumpen die anstatt passiver Ventile Düse-Diffusor Elemente verwenden wird ausführlich in [Ste93], [Ols95], [Ull98] hergeleitet. Daher sollen im Folgenden nur die Ergebnisse für eine grobe Abschätzung aufgeführt werden:

Der Volumenstrom Φ in einem Düse-Diffusor Element läßt sich aus dem Produkt der engsten Querschnittfläche A mit der dort herrschenden Geschwindigkeit v bestimmen.

$$\Phi = A \cdot v \quad \text{Gl. 4-19}$$

Für den Druckverlust Δp gilt nach [Ste93]:

$$\Delta p = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot \xi \quad \text{Gl. 4-20}$$

Dabei bezeichnen ξ den Druckverlust und ρ die Dichte des strömenden Fluids. Aus Gleichung 4-20 folgt für die Fließgeschwindigkeit:

$$v = \sqrt{\frac{2}{\rho}} \cdot \sqrt{\frac{\Delta p}{\xi}} \quad \text{Gl. 4-21}$$

Gleichung 4-21 in Gleichung 4-19 eingesetzt liefert für den Druckverlust:

$$\xi = \frac{\Delta p}{\left(\frac{\Phi}{A \cdot \sqrt{\frac{2}{\rho}}} \right)^2} \quad \text{Gl. 4-22}$$

Mit Gleichung 4-22 läßt sich der Druckverlustfaktor sowohl für die Düse $\xi_{\text{Düse}}$, als auch für den Diffusor ξ_{Diffusor} bestimmen. Nach [Ste93] wird der Quotient aus beiden als Wirkungsgrad η_{DD} bezeichnet.

$$\eta_{DD} = \frac{\xi_{\text{Düse}}}{\xi_{\text{Diffusor}}} \quad \text{Gl. 4-23}$$

Das bei maximaler Membranauslenkung verdrängte Volumen V_{Men} läßt sich mit Gleichung 3-18 grob abschätzen. Da bei jedem Membranhub ein Teil des Fluids sowohl durch die Düse als auch den Diffusor strömt, reduziert sich das tatsächliche Schlagvolumen V_o nach [Ste93] auf:

$$V_o = V_{Mem} \cdot \frac{\sqrt{\eta_{DD} - 1}}{\sqrt{\eta_{DD} + 1}} \quad \text{Gl. 4-24}$$

4.4 Herstellung aktiver Mikroventile

Unter einem aktiven Ventil soll eine Steuereinheit verstanden werden, die selbständig schalten kann. Sie muß somit über einen Aktor (Kapitel 3) verfügen. Das Gegenstück dazu stellen die passiven Ventile dar. Sie werden meist als Rückschlagventile (Kapitel 4.2) in Mikropumpen eingesetzt. Die Baugruppe der aktiven Ventile läßt sich entsprechend ihres Sperrverhaltens im unbeschalteten Zustand in „normally open“ und „normally closed“ unterscheiden. Diese Typenunterscheidung ist für den Einsatz von aktiven Ventilen in Mikroanalysesystemen von außerordentlicher Bedeutung. Durch zweckmäßige Typenwahl der Ventile kann der Energieverbrauch so auf die reinen Schaltzeiten reduziert werden, wodurch der Stromverbrauch des Analysesystems drastisch reduziert wird. Weiterhin besteht die Möglichkeit, kostengünstige und leicht herzustellende thermisch betriebene Aktoren einzusetzen, da diese bei kurzen Schaltzyklen das Mikrosystem nicht durch die entstehende Wärme belasten.

Aktiven Ventilen ist gemeinsam, daß sie über eine Membran oder eine Zunge verfügen, die gezielt ausgelenkt werden kann und so eine Ventilöffnung verschließt oder öffnet. Zur Auslenkung der Membran werden verschiedene Aktorprinzipien eingesetzt. In [Mar98] wird ein Ventil mit einem Formgedächtnis-Aktor beschrieben, während das in [Mec97] aufgeführte Mikroventil ein elektromagnetischen Aktor einsetzt. Thermopneumatisch angetriebene Ventile werden in [Hen97] und [Zde94] vorgestellt, sowie von der Firma *Redwood Microsystems* vertrieben. Das Öffnen und Schließen von Ventilen mit Hilfe eines Bimetallaktors wird in und [Jer94] beschrieben. Ein aktives Zungenventil, bei dem eine dünne Siliziumoxidzunge mit Hilfe des elektrostatischen Effekts eine Ventilöffnung verschließt, wird in [Bab97] vorgestellt.

4.4.1 Thermopneumatisch betriebenes Ventil

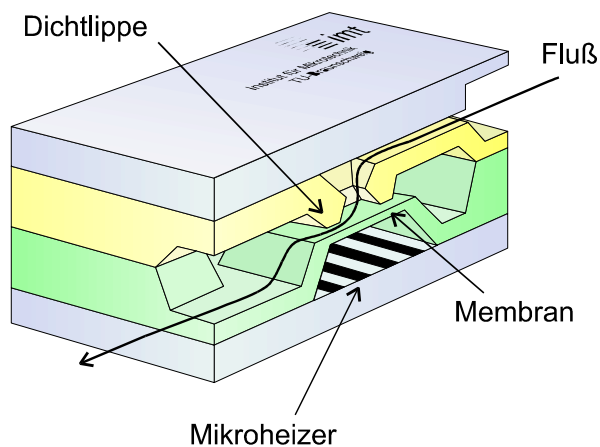


Abb. 4.38 Schematischer Aufbau eines thermopneumatisch betriebenen Ventils

Das in Abbildung 4.38 schematisch gezeigte Ventil gehört zu der Kategorie der aktiven Mikroventile vom Typ „normally open“ [Büt98a], [Büt98b]. Als Antrieb wird ein in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschriebener thermopneumatisch arbeitender Aktor eingesetzt. Eine mit Flüssigkeit gefüllte Antriebskammer wird einerseits von einer 20 µm dicken Siliziummembran und andererseits von einer starren Deckplatte aus Pyrex abgeschlossen. Durch Aufheizen der Kammer mittels eines Mikroheizers (Kapitel 3.2.2) dehnt sich die Flüssigkeit aus und

die Membran wird gegen die darüber befindliche Dichtlippe gepreßt, so daß der Durchfluß gestoppt wird.

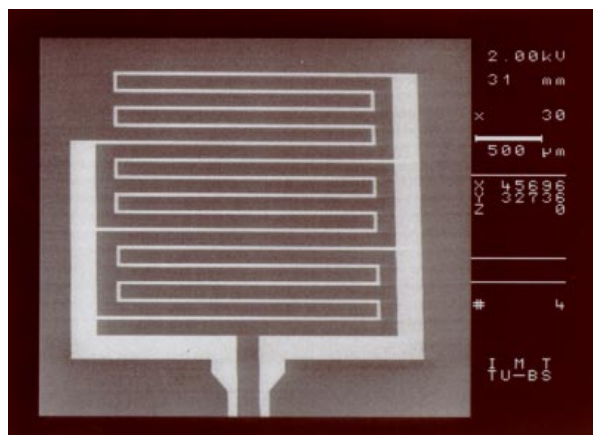


Abb. 4.39 Der eingesetzte Mikroheizer besteht aus drei parallel geschalteten Dünnschichtwiderständen

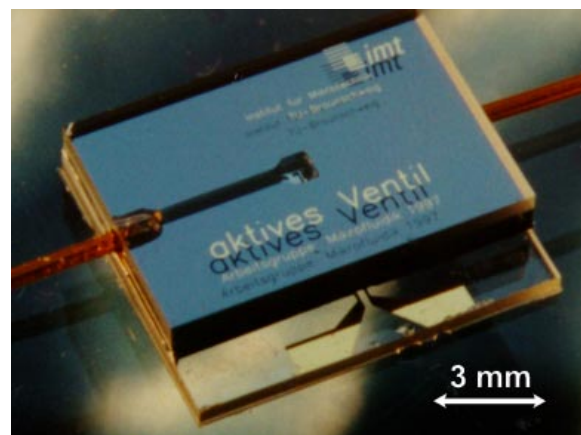


Abb. 4.40 Foto eines thermopneumatisch betriebenen aktiven Ventils

Abbildung 4.39 zeigt den eingesetzten Mikroheizer. Er besteht aus drei parallel geschalteten Dünnschichtwiderständen aus Gold, deren Gesamtwiderstand $78\ \Omega$ beträgt. Die 200 nm dicke Goldschicht wurde auf ein Pyrexsubstrat aufgesputtert, mit Fotolack maskiert und anschließend naßchemisch geätzt. Die beiden darüber befindlichen Siliziumsubstrate enthalten zum einen die Membran mit dem Ventilauslaß, zum anderen die Dichtlippe mit einem als Zufluß dienenden Fließkanal. Die Strukturen auf beiden Substraten sind durch anisotropes Ätzen in 30 %iger Kalilauge bei $70\ ^\circ\text{C}$ hergestellt worden. Als Maskierschicht wurde ein 100 nm dickes LPCVD-Nitrid verwendet, welches über 45 Minuten in $180\ ^\circ\text{C}$ heißer Phosphorsäure strukturiert wurde. Der Ven-

tildeckel zum Verschließen des Fließkanals besteht ebenso wie das Ventilunterteil aus einem 500 nm dickem Pyrexglas. Abbildung 4.40 zeigt das komplett hergestellte aktive Ventil. Zum Anschluß externer Meßgeräte sind für die durchgeführten Testmessungen links und rechts vom Ventil Glaskapillaren in den Fließkanälen befestigt worden.

Abbildung 4.41 zeigt zwei Ventilkennlinien bei unterschiedlichen Gegendrücken. Auf der Abzisse ist der benötigte Heizstrom, auf der Ordinate der durch das Ventil durchströmende Volumenstrom darstellt. Man erkennt, daß zum vollständigen Schließen des Ventils mindestens ein Heizstrom von 90 mA bei einem Gegendruck von 35 mbar notwendig sind.

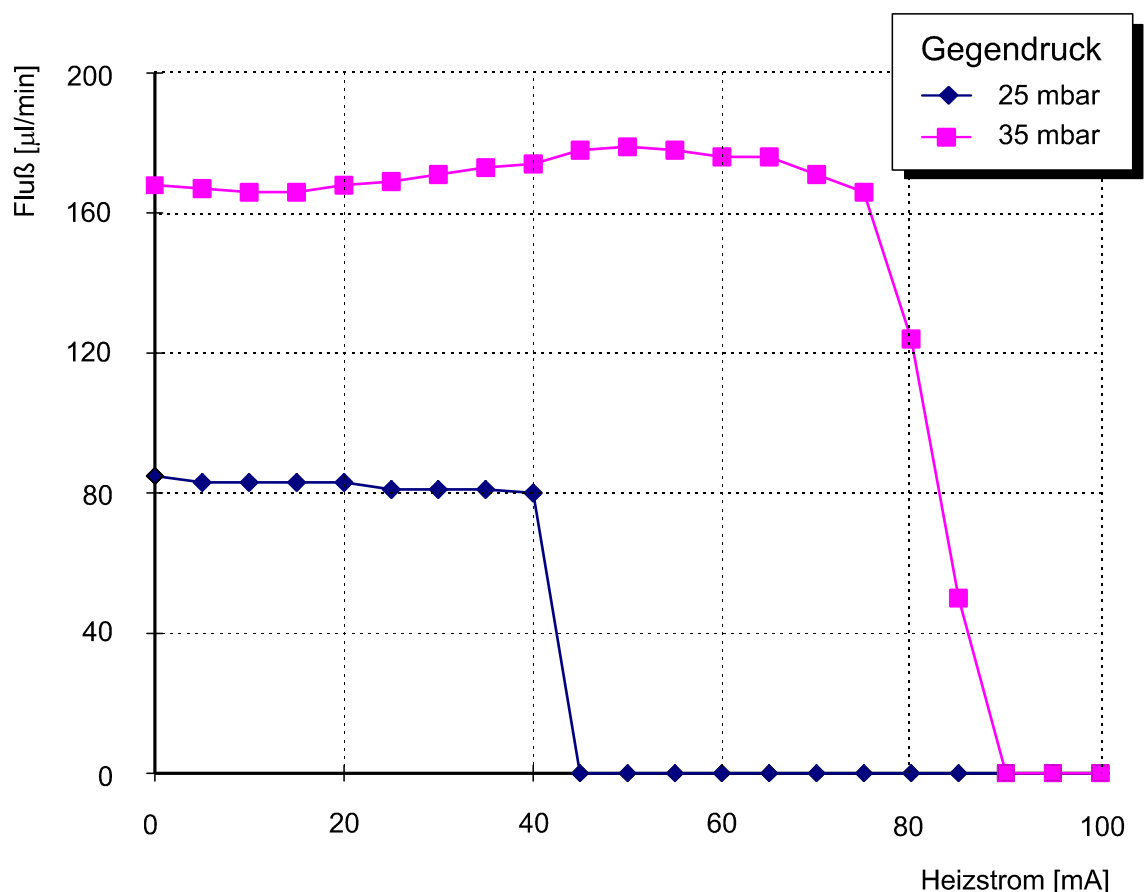


Abb. 4.41 Ventilkennlinie des aktiven Ventils bei unterschiedlichen Gegendrücken

Wie bereits aus dem Auslenkverhalten des thermopneumatischen Aktors abzuschätzen war (Kapitel 3.2.3), können mit diesem Ventil nur langsame Schaltzeiten von mehreren Sekunden realisiert werden. Dafür hat sich aber gezeigt, daß ein Fluidstrom nicht nur vollständig ein- oder ausgeschaltet, sondern auch in seiner Durchflußmenge reduziert werden kann. Durch Kombination mit einem Durchflußsensor läßt sich so ein präzise arbeitendes Stellglied für Mikroanalysesysteme herstellen. Seine einfache Bauweise, sowie die Tatsache, daß zur Ansteuerung nur Spannungen unter 10 V benötigt

werden, sind weitere Vorzüge dieses Ventiltyps. Eine entsprechende Kombination aus einem Durchflußsensor und einem nach dem Bimetallprinzip arbeitenden Mikroventil wird in [Fra95] beschrieben.

4.4.2 Bimetallventil mit der Betriebsart „normally open“

Ein weiteres aktives Ventil, das im nicht angesteuerten Zustand geöffnet ist, wird ausführlich in [Küt98] beschrieben und überschlägig dimensioniert. Daher sollen hier nur das Funktionsprinzip und einige charakteristische Kennwerte vorgestellt werden.

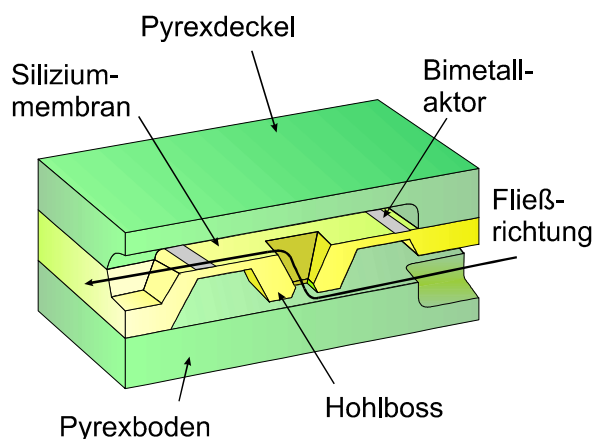


Abb. 4.42 Schematischer Aufbau eines Mikroventils mit der Betriebsart normally open

Abbildung 4.42 zeigt den schematischen Ventilaufbau. In ein 360 µm dickes Siliziumsubstrat ist eine 15 µm dicke Membran, in deren Zentrum sich ein Hohlboss befindet, strukturiert worden. Die Membran kann mit Hilfe eines Bimetallaktors (Kapitel 3.2.4) ausgelenkt werden. Ober- und unterhalb des Siliziums befindet sich ein Pyrexsubstrat. Im nicht angesteuerten Zustand, kann das Fluid durch den Hohlboss hindurch und aus dem Ventil heraus fließen. Wird die Ventilmembran durch den Bimetallaktor ausgelenkt, so drückt der Boss auf das untere Pyrexsubstrat, wodurch das Fluid nicht mehr durch den Hohlboss strömen kann. Damit ist das Ventil geschlossen.

Für eine einwandfreie Ventilfunktion muß sichergestellt werden, daß im unausgelenkten Zustand der Spalt zwischen Boss und unterem Pyrexsubstrat einen definierten Abstand einhält. Wird dieser Spalt zu klein ausgelegt, entsteht im Ventil ein hoher Druckverlust, bei einem zu großem Abstand führt die zum Schließen des Ventils benötigte Energie im Bimetallaktor zum Sieden der Flüssigkeit. In der Praxis stellte sich ein Abstand von 6 µm als optimal heraus.

Während der technologischen Realisierung muß unter anderem auf die Siliziummembran eine Oxidschicht zur Isolierung und eine 2,5 µm dicke Aluminiumschicht für den Bimetallaktor abgeschieden werden. Beide Schichten verursachen in der 4 mm x 4 mm großen Membran mechanische Spannungen, die zu einer unbeabsichtigten Membranauslenkung von bis zu 25 µm im nicht angesteuerten Ventilzustand führen.

Bei der Herstellung dieser Oxid- und Aluminiumschichten entstehen mechanische Oberflächenspannungen, dem sogenannten mechanischen Streß. Dabei handelt es sich um den durch σ gekennzeichneten Spannungszustand des Materials. Die Spannung setzt sich dabei aus der intrinsischen und aus der thermischen Spannung zusammen.

Der intrinsische Streß entsteht beim Schichtwachstum durch eine Fehlanpassung der Gitterstruktur zwischen der abgeschiedenen Schicht und der des Substrates. Diese Fehlanpassung wird durch einen unterschiedlichen Abstand und Bindungswinkel der abgeschiedenen Atome im Vergleich zu den Substratatomten hervorgerufen. Der Wert der intrinsischen Oberflächenspannung läßt sich bei PECVD-Schichten durch die Prozeßparameter, wie z.B. die Gaszusammensetzung, in weiten Grenzen beeinflussen. Dadurch läßt sich der Streß im Bereich von $3 \cdot 10^6$ N/mm² Druck bis zu $3 \cdot 10^6$ N/mm² Zug einstellen.

Der thermische Streß entsteht dagegen durch die unterschiedlichen Temperatúrausdehnungskoeffizienten des Substratmaterials und des abgeschiedenen Materials. Bei der mit Hilfe der Sputtertechnik hergestellten Aluminiumschicht erwärmt sich das Substrat in Abhängigkeit von der Sputterleistung. Dabei wird eine Aluminiumschicht spannungsfrei auf dem erwärmten Substrat abgeschieden. Kühlt sich das Substrat anschließend wieder ab, entstehen in der Aluminiumschicht, durch den etwa siebenmal höheren Temperatúrausdehnungskoeffizienten, Zugspannungen. Diese führen bei Membranen zu einer Durchbiegung in Richtung der Aluminiumschicht bei Raumtemperatur und lassen sich durch eine möglichst geringe Sputterleistung minimieren.

Bei der Herstellung des Ventils wird für die Abscheidung des PECVD-Oxids ein Prozeß verwendet mit dem Druckspannungen erzeugt werden. Bei einer flächigen Abscheidung der Oxidschicht auf der Membran führen diese Druckspannungen zu einem Anheben der Membran. Durch Begrenzung der Oxidschicht auf den äußeren Membranrand kann dagegen eine nach unten gerichtete Auslenkung erreicht werden. Die auf dem äußeren Membranrand mit etwa 50 W aufgesputterte 2,5 µm dicke Aluminiumschicht bewirkt aufgrund des thermischen Stresses eine nach oben gerichtete Membranauslenkung. Durch Kombination einer 900 µm dicken Oxidschicht mit einer 2,5 µm dicken Aluminiumschicht kompensieren sich die entstehenden mechanischen Spannungen, so daß die 15 µm dicke Siliziummembran nahezu nicht ausgelenkt wird.

Abbildung 4.43 zeigt ein Foto des hergestellten Ventils. Der eindotierte Heizwiderstand, der für die notwendige Wärmeenergie des Bimetalls zuständig ist, hat eine Länge von ca. 11 mm und eine Breite von 590 µm. Bei einem Schichtwiderstand von 4,2 Ω ergibt sich damit nach Gleichung 2-16 ein Heizwiderstand von 77 Ω. Soll mit dem Ventil Wasser gesteuert werden, so darf nach [Küt98] der Bimetallaktor mit maximal 0,26 W angesteuert werden, da anderenfalls die zu steuernde Flüssigkeit zu sieden beginnt.

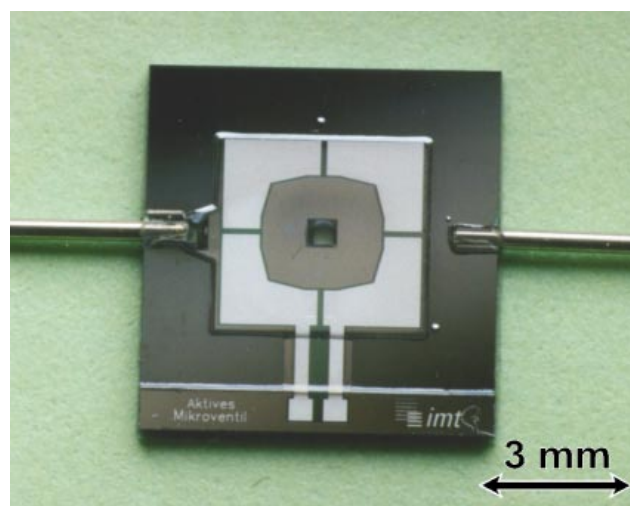


Abb. 4.43 Foto des realisierten Mikroventils

Abbildung 4.44 zeigt das Schaltverhalten des Mikroventils. Durch Anlegen einer Spannung von 4,5 V kann der 56 $\mu\text{l}/\text{min}$ betragende Fluidstrom innerhalb von 40 s vollständig gestoppt werden. Dabei wird eine Leistung von 0,22 W benötigt, um den 6 μm großen Spalt zwischen dem Hohlboss und dem Pyrexsubstrat zu verschließen. Bei Einsatz höherer Leistungen kann die Schließzeit problemlos auf weniger als 10 s reduziert werden, jedoch muß dann sichergestellt werden, daß die Heizleistung rechtzeitig verringert wird, um das Sieden der Flüssigkeit zu vermeiden.

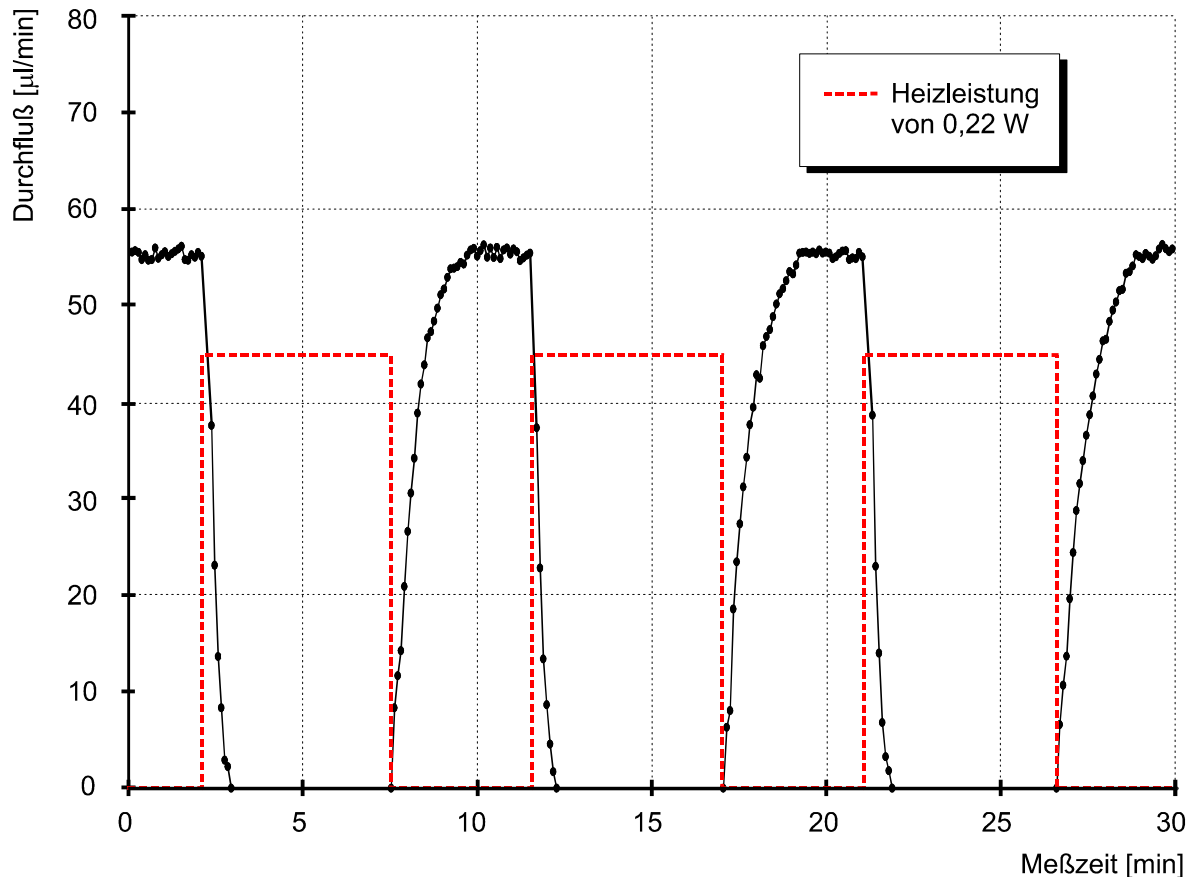


Abb. 4.44 Meßkurve eines mit DI-Wasser betriebenen aktiven Mikroventils in der Betriebsart normally open

4.4.3 Mikroventil mit der Betriebsart „normally closed“

Die ersten Mikroventile mit der Betriebsart „normally closed“ sind in [Jos92] und [Fre95] vorgestellt worden. Das hier realisierte Ventil soll im nicht angesteuerten Zustand, unabhängig vom anliegenden Druck, geschlossen sein. Dies wird durch Ausnutzung des anliegenden Staudruckes erreicht. Abbildung 4.45 zeigt die Schemazeichnung eines entsprechend konstruierten Ventils.

Das Mikroventil besteht aus zwei aufeinander gebondeten Siliziumsubstraten und einem Pyrex-Glas, in das naßchemisch der Ventileinlaß strukturiert wird.

Die beiden Siliziummembranen verfügen je über einen 980 µm breiten Boss, der im unterem Substrat ein 300 µm großes Loch hat. Die Dicke der 4000 µm breiten Membranen sind so gewählt worden, daß die Auslenkung der unteren Membran durch den anliegenden Eingangsdruck stets größer als die Auslenkung der oberen Membran ist. Dadurch bleibt das Ventil zu jeder Zeit geschlossen. Um das Ventil zu öffnen, muß die obere Membran soweit angehoben werden, daß zwischen den beiden Bossen ein Spalt entsteht, durch den das Fluid hindurchströmen kann. Zum Anheben der Membran eignet sich der in Kapitel (3.2.4) beschriebene Bimetallaktor. Abbildung 4.46 und 4.47 zeigen die Simulationsergebnisse aus ANSYS im geöffneten, sowie im geschlossenen Zustand. Zu Verkürzung der Rechenzeit ist nur ein Viertel der Membranen simuliert worden.

Die Dicke der oberen Membran beträgt 20 µm, die der unteren 30 µm. Zum Öffnen des Ventils muß der Bimetallaktor bei einem anliegenden Druck von 100 mbar um $\Delta T = 80$ K erwärmt werden. Damit biegt sich die obere Membran um 25 µm und die untere Membran durch den anliegenden Druck um 6 µm durch, so daß zwischen den beiden Bossen ein Spalt von 19 µm entsteht. Die Schichtdicke des Aluminiums beträgt für den 3000 µm breiten Bimetallaktor 5 µm.

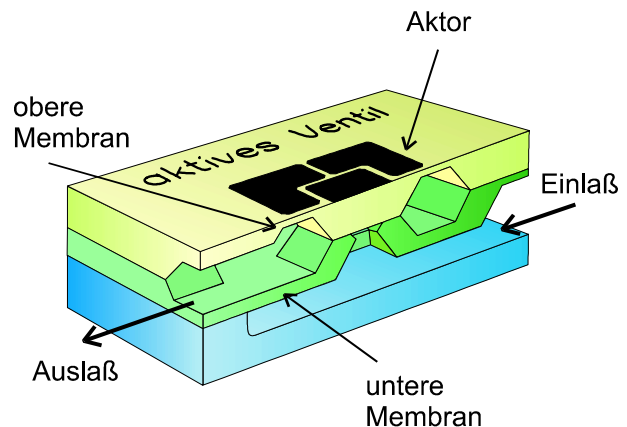


Abb. 4.45 Schemazeichnung eines Mikroventils mit der Betriebsart „normally closed“

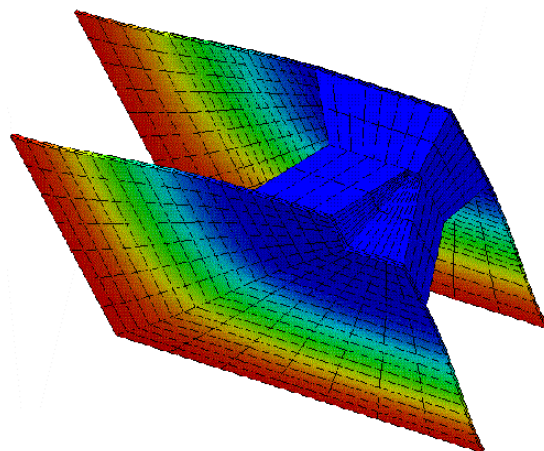
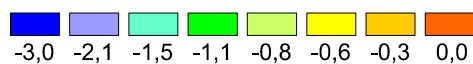
Membrandurchbiegung [μm]

Abb. 4.46 Ventilmembranen im geschlossenen Zustand bei 50 mbar Gegendruck

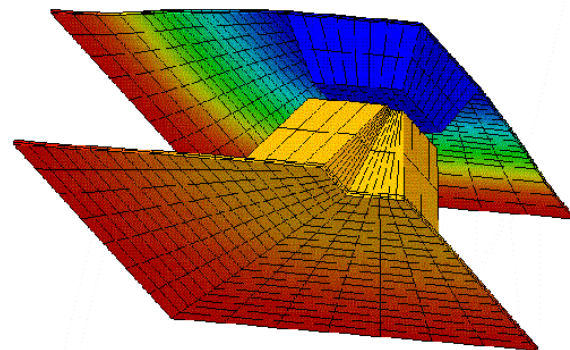
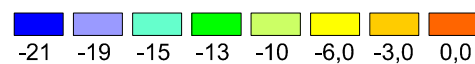
Membrandurchbiegung [μm]

Abb. 4.47 Ventilmembranen im geöffneten Zustand bei 50 mbar Gegendruck und einer Erwärmung des Bimetallaktors um 80 K

Für die Herstellung des Mikroventils werden die beiden Siliziumsubstrate mit einem LPCVD-Nitrid beschichtet. Die mit heißer Phosphorsäure strukturierte Nitridschicht dient im folgenden KOH-Ätzschritt zur Maskierung. In die obere Membran werden nun die Widerstandswannen für den Mikroheizer eindiffundiert. Als nächstes werden die beiden Substrate aneinander gebondet und die Opferschicht entfernt, deren Aufgabe es war, während des Bondprozesses zu verhindern, daß sich die beiden Bosse berühren. Zur Isolation des später aufgesputterten Aluminiums wird jetzt eine 600 nm dicke Oxidschicht abgeschieden, in die mittels Flußsäure Kontaktlöcher geätzt werden. Das Unterteil des Ventils besteht aus 500 nm dickem Pyrexglas in das isotrop Fließkanäle geätzt werden, bevor es anodisch an die untere Siliziummembran gebondet wird. Zum Abschluß wird auf die obere Membran eine Aluminiumschicht aufgesputter und strukturiert.

Abbildung 4.48 zeigt die untere Siliziummembran samt Boss, während in Abbildung 4.49 das komplett hergestellte Ventil gezeigt wird. Abbildung 4.50 zeigt das Ventilverhalten im geöffneten, sowie im geschlossenen Zustand bei einem Gegendruck von 50 mbar. Ohne Anlegen einer Heizspannung schließt das Ventil nahezu vollständig, während es im geöffneten Zustand einen Durchfluß von 65 $\mu\text{l}/\text{min}$ zuläßt. Zum Öffnen des Mikroventils wird eine Heizleistung von 200 mW benötigt. Der maximale Sperrdruck liegt bei 0,8 bar. Die hohen Schaltzeiten lassen sich durch Ansteuerung mit einer größeren Leistung reduzieren.

4.5 Sensoren

Im folgenden Kapitel werden drei für biochemische Analysesysteme interessante mikrofluidische Sensoren vorgestellt und untersucht.

Mit Hilfe eines Durchflußsensors kann in Kombination mit einer Mikropumpe ein exaktes Fließ- und Dosiersystem aufgebaut werden. Der Durchflußsensor kann dabei gleichzeitig die einwandfreie Funktion des Mikroanalysesystems kontrollieren, indem er die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids an mehreren, kritischen Positionen mißt und mit Vorgabewerten vergleicht.

Ein Quarzresonator, der mit einem chemisch-sensitiven Material beschichtet ist, ändert seine Resonanzfrequenz bereits bei einer Substratanlagerung, aufgrund einer chemischen Reaktion, von wenigen Nanogramm.

Mit Hilfe eines Enzyms kann eine Substanz selektiv detektiert werden. Für den Nachweis von Alkohol bietet sich das Enzym Alkoholoxidase an. Mit ihm werden Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff zu ihren Aldehyden und Wasserstoffperoxid oxidiert. In einer Detektorzelle wird dann der Alkoholgehalt indirekt über das gebildete Wasserstoffperoxid nachgewiesen, das bei einer amperometrischen Messung an der Anode zu Sauerstoff oxidiert. Aus der Größe des fließenden Stroms läßt sich der Alkoholgehalt bestimmen.

4.5.1 Elektrokalorischer Durchflußsensor

Die Durchfluß- und Strömungsmeßtechnik stellt ein wichtiges Gebiet der Sensortechnik dar. Durchflußsensoren werden in der Medizintechnik, der Halbleitertechnik, im Maschinenbau und der Kraftfahrzeugtechnik eingesetzt. Bis zum Jahr 2000 soll der Marktanteil der Durchflußsensoren auf 19 Prozent des gesamten Mikrosystemmarktes anwachsen [Ngu96]. Durch Kombination eines Durchflußsensors mit einer Mikropumpe erhält man sehr präzises Regelsystem zur Dosierung und Steuerung von Fluiden. Besonders vorteilhaft ist hierbei die Möglichkeit der internen Bauteilüberprüfung. So kann sehr einfach festgestellt werden ob in einem komplexen Mikroanalysesystem eine Pumpe ausgefallen ist oder ob sich ein Fließkanal zugesetzt hat.

4.5.1.1 Funktionsprinzip des Durchflußsensors

Abbildung 4.51 zeigt den schematischen Aufbau des nach dem elektrokalorischen Prinzip (erzwungener Wärmeübergang) arbeitenden Durchflußsensors [Büt98a], [Büt98b]. In einem Fließkanal befinden sich hintereinander angeordnet drei Dünnschichtwiderstände auf einem 200 nm dicken Nitridgitter. Die beiden äußeren Widerstände werden als Temperatursensoren eingesetzt, während der mittlere Widerstand als Mikroheizer verwendet wird (Kapitel 3.2.2 Herstellung von Mikroheizern und Temperatursensoren).

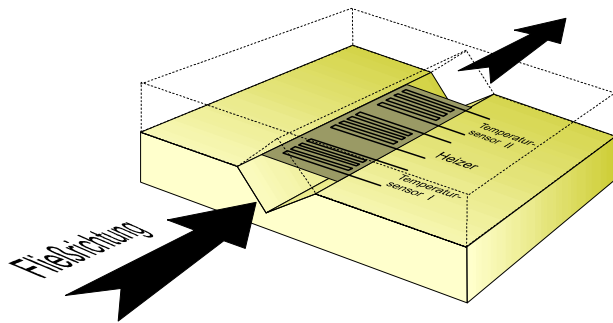


Abb. 4.51 Schematischer Aufbau eines nach dem elektrokalorischen Prinzip arbeitenden Durchflußsensors

Der erste Temperatursensor mißt die Eingangstemperatur des Fluids, während der zweite die Temperatur des durch den Mikroheizer erwärmten Fluids mißt. Bei konstant zugeführter Heizleistung und Vernachlässigung von Verlusten ist die Temperaturdifferenz der beiden Sensoren ein direktes Maß für den Volumenstrom des Fluids [Rau91].

Abbildung 4.52 zeigt die vier Betriebsarten von elektrokalorischen Durchflußsensoren. Der Vorteil bei Betrieb mit

konstanter Heizleistung liegt in der Begrenzung der zugeführten elektrischen Energie. Dadurch wird die Überlastung des Heizwiderstandes bei einer Funktionsstörung unterbunden und die Zerstörung des Sensors vermieden. Für Messungen, die eine hohe Dynamik benötigen, sind Betriebsarten mit einer konstanten Heiztemperatur günstig. Eine Zeitverzögerung tritt bei diesen Betriebsarten praktisch nicht auf, da sich die Heiztemperatur nicht ändert. In der konventionellen Durchflußmessung ist diese Betriebsart als Hitzdraht- bzw. Hitzfilmanemometrie bekannt [Fin94]. Die klassischen Betriebsarten mit Auswertung der Temperaturdifferenz vor und nach dem Heizelement lassen sich gut mit einer Wheatstone'schen Brückenschaltung realisieren. Ein großer Sensor-signalhub erfordert jedoch bei dieser Betriebsart eine hohe Heiztemperatur [Use98].

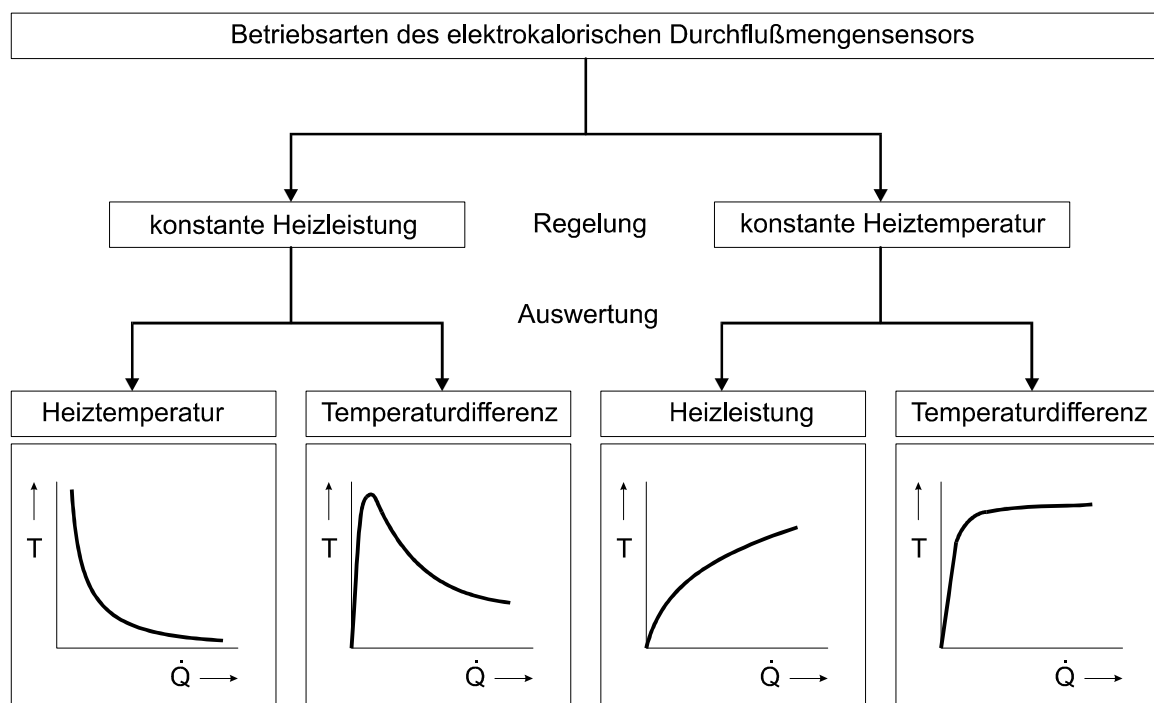


Abb. 4.52 Die vier möglichen Betriebsarten des Durchflußsensors [Ngu97]

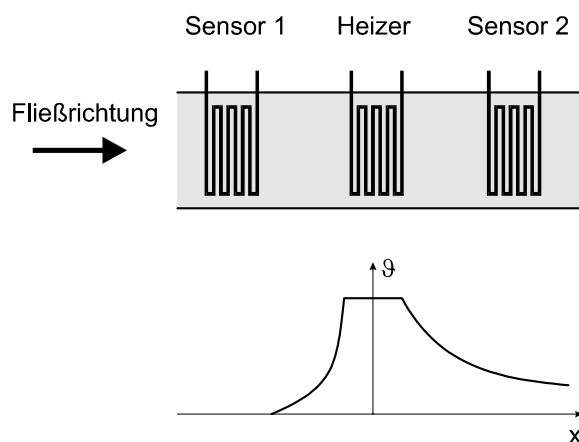


Abb. 4.53 Prinzipielle Temperaturverteilung am Mikroheizer

Für die Beschreibung der Temperaturverteilung soll davon ausgegangen werden, daß alle thermischen Vorgänge im System stationär sind und die Temperaturabhängigkeit der Stoffgrößen vernachlässigt werden kann. Die Temperatur $\vartheta(x)$ bezeichnet die Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur, wobei die x-Achse entlang der Fließrichtung zeigt (Abbildung 4.53). Die Temperaturverteilung in Fließrichtung läßt sich vereinfacht aus der Abkühlung durch Wärmeübergang sowie dem thermischen Gleichgewicht im Fluid beschreiben. Abbildung 4.53 zeigt die prinzipielle Temperaturverteilung am Mikroheizer [Kie94].

4.5.1.2 Mikrotechnische Realisierung

Der Durchflußsensor besteht aus einem v-förmigen Fließkanal, der mit Hilfe der anisotropen Ätztechnik in (100)-orientiertes Silizium geätzt wird. Über dem Fließkanal befindet sich zur Stabilisierung der Dünnschichtwiderstände ein 200 nm dickes Nitridnetz auf dem die Widerstände aufgesputtert sind. Abbildung 4.54 zeigt den v-Kanal von oben mit Gitternetz und Widerständen. Ein zweites Siliziumsubstrat, in das ebenfalls ein Fließkanal geätzt wurde, wird als Deckel verwendet. Abbildung 4.55 zeigt von vorne einen Schnitt durch den Durchflußsensor in dessen Mitte sich der Mikroheizer und die Temperatursensoren befinden.

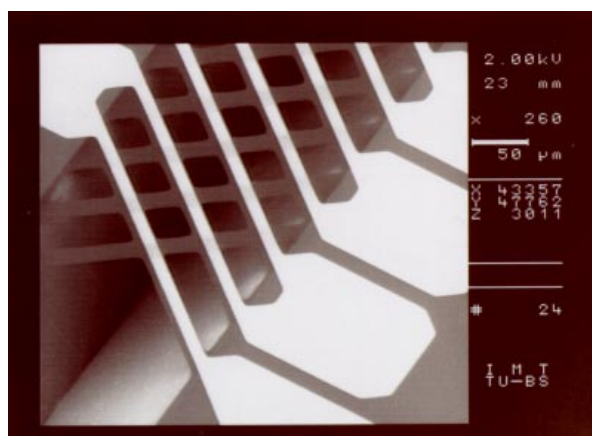


Abb. 4.54 REM-Aufnahme des Durchflußsensors mit dem Nitridgitternetz und den darauf befindlichen Dünnschichtwiderständen

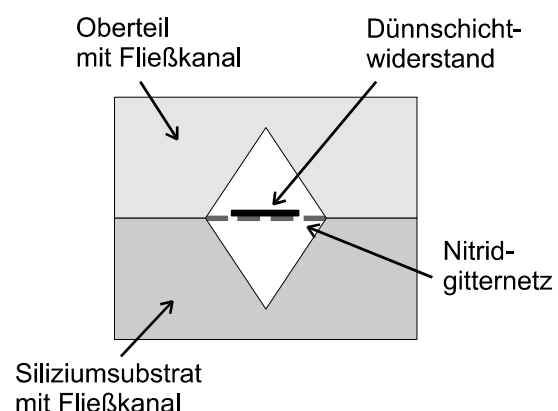


Abb. 4.55 Schematische Schnittzeichnung durch den Sensor

Die einzelnen Herstellungsschritte für die Fertigung eines Durchflußsensors werden in Abbildung 4.56 gezeigt. Auf ein gereinigtes Siliziumsubstrat wird eine 200 nm dicke Nitrid- und eine 600 nm dicke Oxidschicht abgeschieden und mit Flußsäure sowie heißer Phosphorsäure strukturiert (Abb. 4.56a). Die Lithographiemaske für die Nitridschicht ist so ausgelegt, daß die Netzstege unter einem Winkel von 45° zu den ätzbegrenzenden (111)-Ebenen im Silizium verlaufen. Dies bewirkt, daß während des späteren anisotropen Ätzschrittes das Netz vollständig unterätzt wird [Bet96]. Als nächstes wird auf das Nitrid eine dünne Goldschicht aufgesputtert, in die die Dünnschichtwiderstände strukturiert werden (Abb. 4.56b). Durch 8-stündiges Ätzen in 30%iger KOH wird der 280 μm tiefe Fließkanal hergestellt (Abb. 4.57c). Zur elektrischen Isolation der Dünnschichtwiderstände gegenüber dem Fluid kann auf ihnen eine 300 nm dicke Plasmaoxidschicht abgeschieden werden. Der im Anschluß aufzubringende Deckel wird ebenfalls durch anisotropes Ätzen von Silizium hergestellt, wobei zur Maskierung eine Nitridschicht eingesetzt wird.

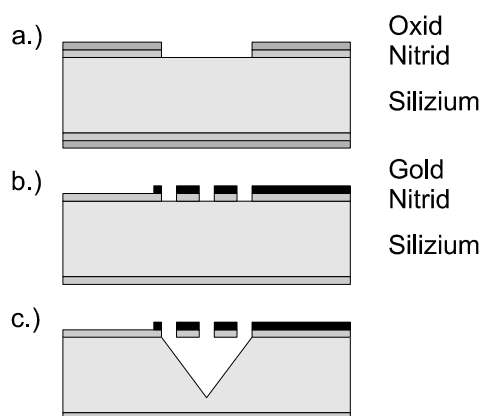


Abb. 4.56 Technologische Herstellungsschritte zur Fertigung eines Durchflußsensors



Abb. 4.57 Foto des Durchflußsensors

Abbildung 4.57 zeigt den vollständig hergestellten Durchflußsensor, an dem zwei Glas-kapillaren für Fließversuche angeschlossen sind. Die Temperatursensoren und der Mikroheizer haben je einen Widerstand von 120 Ohm. Abbildung 4.58 zeigt eine Durchflußmessung mit DI-Wasser im Bereich zwischen 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ und 80 $\mu\text{l}/\text{min}$ bei der sich eine Widerstandsänderung der Temperatursensoren von 0,45 Ohm ergeben hat. Zur Kalibrierung des Durchflußsensors ist ein Durchflußprüfstand der Firma *Bronkhorst HI-TEC* eingesetzt worden.

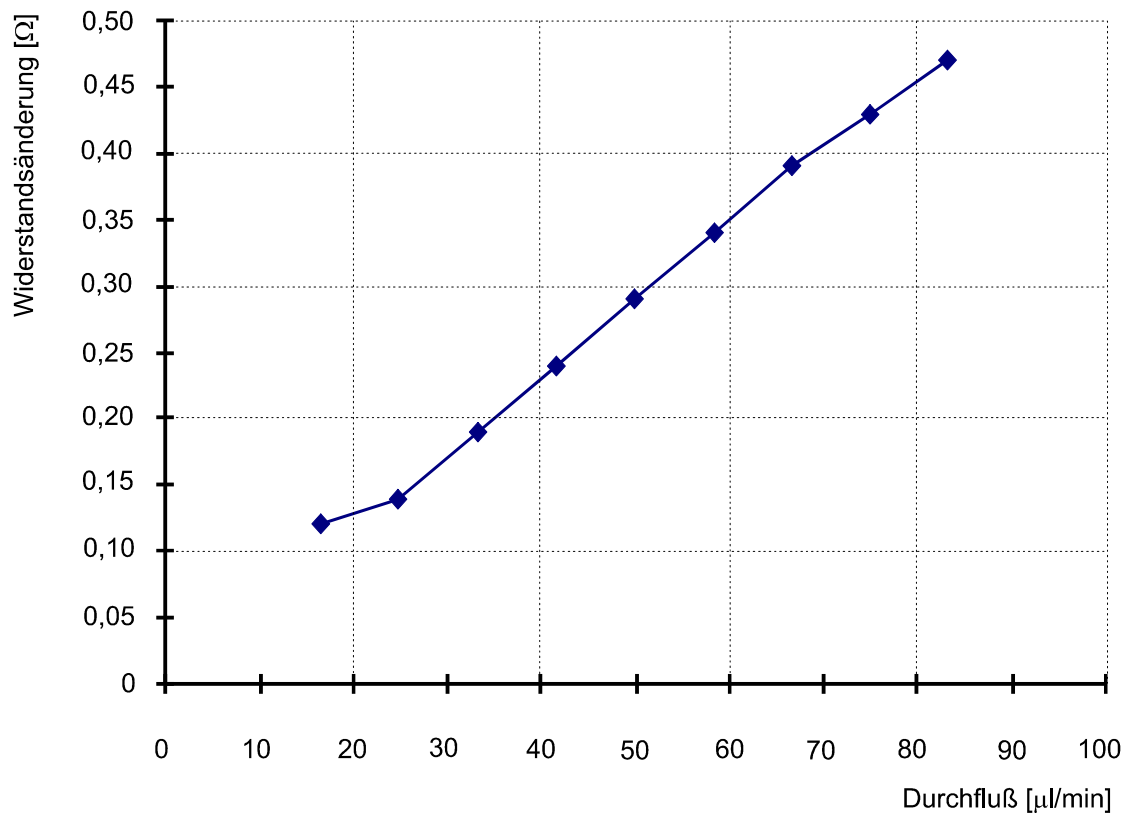


Abb. 4.58 Durchflußmessung mit deionisiertem Wasser

4.5.2 Mikromechanische Quarzresonatoren

In vielen Gebieten der Umwelt-, Prozeß- und Abwassertechnik, sowie der Biotechnologie und der chemischen Industrie ist der Nachweis bestimmter Chemikalien in flüssigen und gasförmigen Medien von großem Interesse. Mit Hilfe von komplexen und kostenintensiven Verfahren, wie der Chromatographie und Spektroskopie, wird dieser Aufgabe mit höchster Genauigkeit, Auflösung und Reproduzierbarkeit nachgekommen. Da diese Verfahren sehr teuer sind und meistens nur im „off-line“ Betrieb arbeiten, besteht der Wunsch nach einem preiswerten chemischen Sensor, der sich durch seine hohe Selektivität und Stabilität auszeichnet, sowie „on-line“ Messungen ermöglicht. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit eignen sich Quarzresonator-Sensoren besonders für diese Aufgabenstellung. Derartige Dickenschwinger sind massensensitive Wandler, die in gasförmigen und flüssigen Medien eingesetzt werden können. Jede Massen- oder Zustandsänderung an der Quarzoberfläche führt zu einer Änderung der Resonanzfrequenz. Soll der Quarz als massensensitives Sensorelement zum Nachweis von speziellen Analyten eingesetzt werden, erfolgt eine Beschichtung der Elektroden mit hierfür geeigneten sensitiven Schichten. Durch Anordnung mehrerer Quarzresonatoren in einer Arraystruktur können unterschiedliche Substanzen er-

kannt bzw. Querempfindlichkeiten herausgerechnet werden. Abbildung 4.59 zeigt den schematischen Aufbau eines Quarzresonator-Sensors bei dem sich der nachzuweisende Analyt an der chemisch-sensitiv beschichteten Elektrode anlagert und so durch Massenzunahme eine Resonanzfrequenzänderung hervorruft [Aug95b], [Rös97].

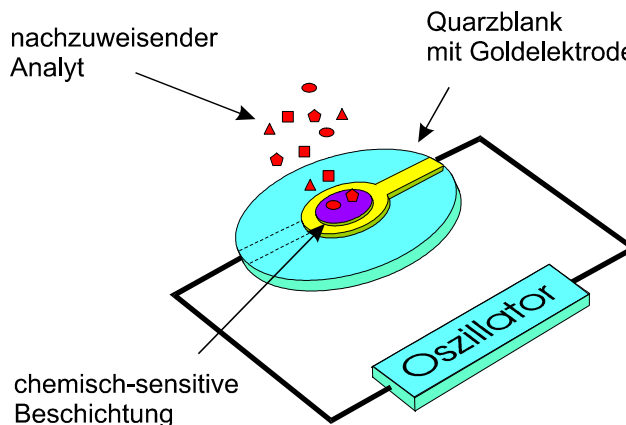


Abb. 4.59 Schematische Darstellung eines Quarzresonator-Sensors

Derzeit werden Quarzresonatoren in der Regel mit Resonanzfrequenzen im Bereich zwischen 5 und 20 MHz eingesetzt. Die Ursache für die Beschränkung auf diese relativ niedrigen Frequenzen liegt zum einen in der mechanischen Stabilität der verwendeten dünnen Quarzscheiben (83 μm bei 20 MHz), zum anderen in dem geringeren elektronischen Aufwand für den aktiven Betrieb in einer Oszillatorschaltung.

Sensor-Arrays, die wie oben erwähnt für eine ausreichende Selektivität erforderlich sind, werden heute i.a. aus Einzelresonatoren aufgebaut. Nach diesem Prinzip sind verschiedene Meßsysteme für spezielle Einsatzgebiete der Gas- und Flüssigkeitsanalytik entwickelt worden [Aug95a] [Luc96a] [Mit97b] [Nat97], seit kurzem sind auch kommerzielle Systeme erhältlich [Hom92] [Hor95]. Mit dem im Kapitel 2.7.4 beschriebenen Ätzverfahren besteht die Möglichkeit hochfrequente Quarz-AT-Dickenscher-Resonatoren zu strukturieren. Im Gegensatz zum herkömmlichen Herstellungsprozeß, ist es mit dieser Technik möglich, eine ausreichende mechanische Stabilität und Handhabbarkeit auch für hochfrequente Resonatoren zu erreichen. Sie wird durch den Substratrand gegeben, der die geätzte Resonator-Membran umgibt.

4.5.2.1 Einfluß der Resonanzfrequenzerhöhung

Die erhöhte Massenempfindlichkeit, die gemäß einem von Sauerbrey [Sau59] angegebenen Zusammenhang proportional zum Quadrat der Frequenz zunimmt, stellt einen wesentlichen Vorteil einer Resonanzfrequenzerhöhung dar. Darüberhinaus erlaubt die Verwendung höherer Grundfrequenzen gleichzeitig die Verkleinerung der Resonatoren, denn mit der Verringerung der frequenzbestimmenden Dicke können auch die lateralen Abmessungen des Resonators, die in einem bestimmten Verhältnis zur Dicke stehen, verkleinert werden.

Dem Gewinn an Massenempfindlichkeit stehen auf der anderen Seite jedoch auch Nachteile wie die Zunahme der Dämpfung und damit die Verschlechterung der Güte mit der Frequenz entgegen. Dementsprechend existiert eine obere Grenze für die Resonanzfrequenzerhöhung, da bei zu kleiner Güte die Schwingung des Resonators im aktiven Betrieb mit einer Oszillatorschaltung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Zum anderen nimmt durch die Verringerung der Güte die Phasensteilheit des Resonators und damit die Frequenzstabilität des Oszillators ab [Kur94].

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten und Grenzen abgeschätzt werden, die sich aus eine Erhöhung der Resonanzfrequenz ergeben.

Massenempfindlichkeit

Für eine Massenanlagerung Δm an die Elektroden des Resonators gilt näherungsweise der von Sauerbrey [Sau59] angegebene Zusammenhang:

$$\Delta m = -\frac{\Delta f \cdot v_q \cdot \rho_q \cdot A}{2 \cdot f^2} \quad \text{Gl. 4-25}$$

Dabei ist $v_q = 3340 \text{ m s}^{-1}$ die Schallgeschwindigkeit der Scherwellen in Dickenrichtung und $\rho_q = 2.65 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ die Quarzdichte. Dies bedeutet für einen 10 MHz AT-Schwingquarz mit einer Oberfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ eine Änderung der Resonanzfrequenz von 1 Hz bei einer Massenanlagerung von 4,4 ng. Chemische Quarzresonator-Sensoren werden hauptsächlich mit dieser Näherung dimensioniert [Rös97] [Bod96]. Die Massenempfindlichkeit $S = \Delta f / \Delta m$ des Resonators ändert sich demnach proportional zum Quadrat der Frequenz f . Durch eine Resonanzfrequenzerhöhung wird deshalb die Massensensitivität den Sensors steigen.

Störungen durch Dichte-Viskositäts-Schwankungen

Der Einsatz des Sensors in Flüssigkeiten hat eine Erhöhung der Dämpfung und eine zusätzliche Resonanzfrequenzverschiebung zur Folge. Für letztere gilt nach Kanazawa [Kan85]:

$$\Delta f = -f^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_L \cdot \eta_L}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \quad \text{Gl. 4-26}$$

wobei ρ_L und η_L die Dichte bzw. Viskosität der Flüssigkeit sowie ρ_q und μ_q die Dichte bzw. den Schermodul von Quarz bezeichnen. Änderungen im Dichte-Viskositäts-Produkt $\rho_L \cdot \eta_L$ der Flüssigkeit, die beispielsweise durch Temperaturschwankungen auftreten können, werden demnach eine Störung des Sensorsignals bewirken und die Nachweisempfindlichkeit verschlechtern. In Wasser verursacht eine Temperaturänderung von 1 K bei 20°C eine Frequenzänderung von ca. 20 Hz bei einem 10 MHz Resonator. Derartige Störungen werden mit wachsender Resonanzfrequenz gemäß Gleichung 4-26 proportional zu $f^{3/2}$ und damit geringer als die Massenempfindlichkeit zu-

nehmen. Eine Verringerung der Störungen durch Dichte-Viskositäts-Schwankungen ist die Folge.

Abhängigkeit der Güte Q von der Resonanzfrequenz

Die Güte Q setzt sich aus verschiedenen Anteilen, gemäß

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{Material}}} + \frac{1}{Q_{\text{Umgebungsmedium}}} + \dots + \frac{1}{Q_{\text{Fassung}}} \quad \text{Gl. 4-27}$$

zusammen. Die maximal mögliche Güte wird durch die Materialeigenschaften von Quarz bestimmt. Für sie gilt [Mas58]: $Q_{\text{Material}} = 1,6 \cdot 10^{13} [\text{s}^{-1}] \cdot 1/f$. Bedingt durch die zusätzlichen Dämpfungsmechanismen wird dieser Wert in der Praxis jedoch nicht erreicht. Dies zeigt der Vergleich von Q_{Material} mit Daten für ätztechnisch hergestellte AT-Resonatoren aus [Hun85] in Abbildung 4.60. Der Einfluß von viskosen Umgebungsmedien, z.B. Wasser, kann mit Hilfe des erweiterten Butterworth-Van Dyke (BVD)-Ersatzschaltbildes [Gra94], [Beh96] aus $Q = 1/(\omega R_s C_s)$ unter Berücksichtigung des durch das Medium bedingten zusätzlichen Serienwiderstandes ermittelt werden. Es läßt sich eine Abnahme von Q bei kleinen Frequenzen mit $(1/f)^{1/2}$ und bei hohen Frequenzen mit $1/f$ ableiten. In Luft beginnt der $1/f$ -Bereich bereits bei wenigen MHz, in Wasser dagegen erst bei einigen GHz (Abbildung 4.60). Man erkennt, daß die Güte in Wasser deutlich geringer als in Luft ist. Ein aktiver Betrieb der Resonatoren in Wasser wird deshalb nur mit geringeren Frequenzen als in Luft möglich sein.

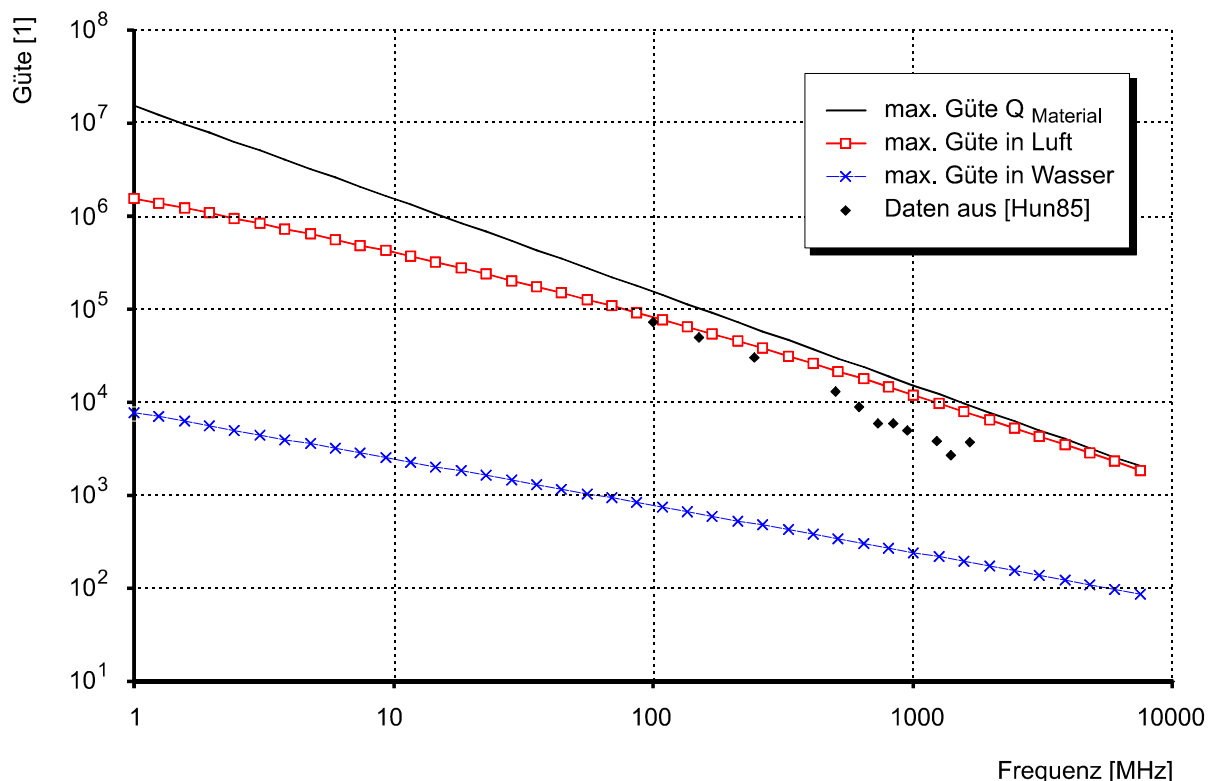


Abb. 4.60 Maximal mögliche Güte Q für AT-Dickenschers-Resonatoren beim Betrieb in Luft und Wasser, ermittelt unter Berücksichtigung der intrinsischen Güte von Quarz

Anregbarkeit unter Last

Als akustische Lasten wirken auf den Resonator zum einen die sensitive Schicht, zum anderen das Umgebungsmedium, in der Regel Luft oder Wasser. Sie erhöhen die Dämpfung und erschweren damit die Anregung des Resonators. Darüberhinaus wird die Anregbarkeit durch Parallelkapazitäten im BVD-Ersatzschaltbild verschlechtert. Als Maß für die Grenze der Anregbarkeit eines Resonators mit einem Oszillator wird von einigen Autoren das Verschwinden des Phasennulldurchgangs der Impedanz angegeben [Bal94]. In der Praxis lassen sich zwar auch Resonatoren mit einem Phasenmaximum $< 0^\circ$ noch mit einem Oszillator betreiben, das Verschwinden des Phasennulldurchganges bietet sich jedoch als charakteristisches Merkmal an.

Zur Abschätzung der Grenze der Anregbarkeit wurden verschiedene Lastfälle anhand eines Leitungsmodells des beschichteten Quarzes in [Gra94] untersucht, indem das elektrische Impedanzspektrum jeweils für verschiedene Grundresonanzfrequenzen berechnet wurde. Hier soll diese Untersuchung für einen unbeschichteten Quarz in Wasser dargestellt und damit die maximale Grenze der Anregbarkeit in Wasser veranschaulicht werden. Als Annahmen zur Erzielung praxisnaher Ergebnisse liegen den Berechnungen folgende Voraussetzungen zugrunde:

- für die parasitäre Streukapazität C_{ex} gilt $C_{ex} = 1,5 C_0$
- für das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Elektrode D_{el} und der Dicke d_q des Resonators gilt $D_{el} / d_q = 50$

Für die resultierenden Impedanzspektren ist der Verlauf der Phase in Abbildung 4.61 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation zeigen, daß für 100-MHz-Resonatoren kein Phasennulldurchgang mehr auftritt. Diese Resonatoren sind nach dem oben genannten Kriterium nicht mehr mit einem Oszillator anregbar. Weil durch die sensitive Beschichtung des Resonators die Anregbarkeit zusätzlich verschlechtert wird, ist zu erwarten, daß eine obere Grenze für den sinnvollen Betrieb von Quarzresonatoren in Wasser je nach verwendeter sensitiver Schicht bei ca. 50 MHz liegt.

Für den Betrieb in Luft kann eine derartige allgemeine Aussage nicht getroffen werden, da die Anregbarkeit nicht durch die Dämpfung in Luft, sondern hauptsächlich durch den Schichteinfluß, beschränkt wird. Je nach Schichtmaterial und -dicke sind auch Frequenzen oberhalb 100 MHz denkbar.

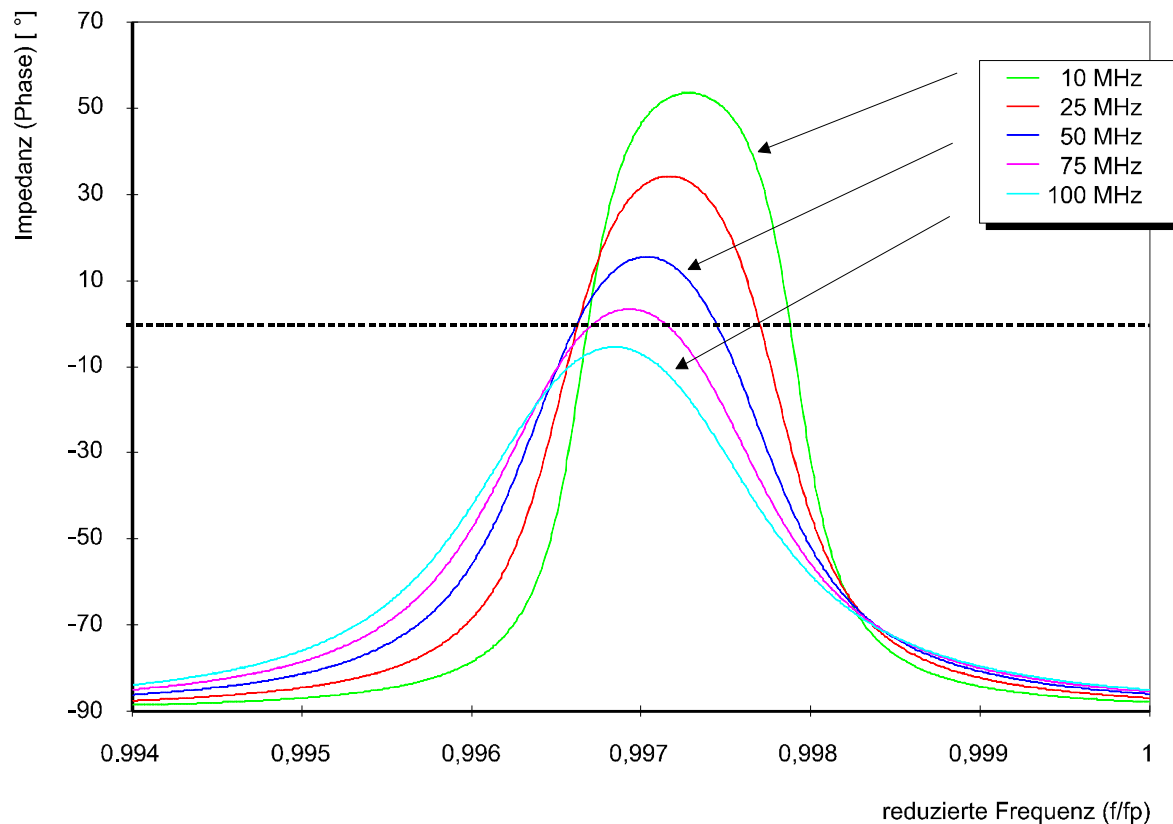


Abb. 4.61 Betrieb von Dickenscher-Resonatoren in Wasser. Abhängigkeit des Impedanzspektrums (Phase) von der Grundresonanzfrequenz des Resonators

4.5.2.2 Herstellung eines Quarzresonator-Arrays

Aus einem 128 μm dicken und 38 x 38 mm² großen AT-Quarzsubstrat (*Micro-Crystal, Grenchen, Schweiz*) wurden neun Resonatoren hergestellt (Abbildung 4.62). Entsprechend der angestrebten Frequenz von 30 MHz war ein Dünnätzen auf 55 μm erforderlich. Es wurden kreisförmige Membranen mit einem Durchmesser von 8 mm erzeugt. Elektroden, ebenfalls kreisförmig, mit einem Durchmesser von 4 mm sowie 1,5 mm breite Leiterbahnen wurden auf der nicht geätzten Seite aufgebracht. Zur Realisierung der Gegenelektroden erfolgte eine vollständige Goldbeschichtung der geätzten Seite. Die Dicke der Elektroden und Leiterbahnen betrug jeweils 200 nm Gold auf einer 30 nm dicken Chrom-Haftschrift.

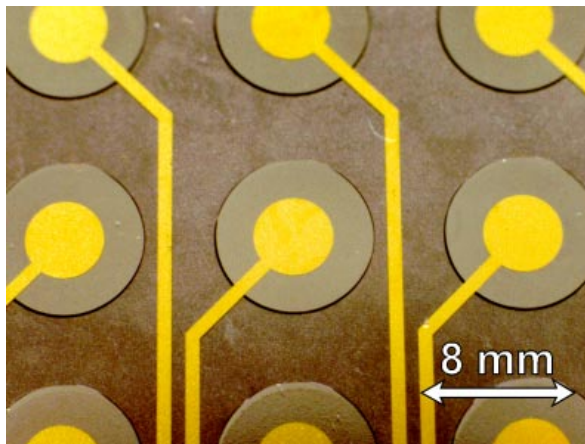


Abb. 4.62 Aufnahme des realisierten Resonator-Arrays bestehend aus neun 30 MHz-Dickenschicht-Resonatoren auf einem Quarzsubstrat

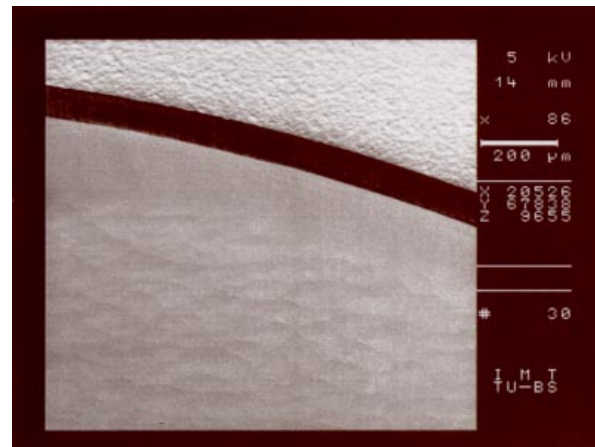


Abb. 4.63 Im Vordergrund ist die auf 55 μm Dicke heruntergeätzte Quarzmembran zu erkennen

4.5.2.3 Elektrische Eigenschaften der hergestellten Resonatoren

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Prozeßtechnik und Elektronik (ipe) der Universität Magdeburg die Impedanzspektren der Resonatoren mit einem Netzwerkanalysator (*Advantest R3751AH*) aufgenommen. Eine Auswertung der Spektren erfolgte durch Bestimmung der elektrischen Ersatzparameter des BVD-Ersatzschaltbildes [Gra94] [Ros88] mit Hilfe eines am Institut für Prozeßtechnik und Elektronik entwickelten Programm zur Anpassung des theoretischen an das gemessene Spektrum [Beh96]. Abbildung 4.64 zeigt ein typisches Spektrum im Bereich der Grundresonanz für den Betrieb in Luft sowie in destilliertem Wasser (einseitiger Kontakt).

Die für Luft ermittelten Ersatzparameter sind: im Serienzweig $L_S = 1,107 \text{ mH}$, $C_S = 27,9 \text{ fF}$, $R_S = 9,0 \text{ }\Omega$, als Parallelkapazität $C_P = C_0 + C_{ex}$ mit $C_0 = 4,43 \text{ pF}$ und einer Streukapazität $C_{ex} = 18,1 \text{ pF}$. Es ergibt sich damit eine Güte des Serienzweiges von $Q = \omega L_S / R_S = 2,3 \cdot 10^4$. Zusätzlich war für die Leiterbahnen ein ohmscher Widerstand von $10 \text{ }\Omega$ in Reihe zum BVD-Kreis erforderlich. Beim Einsatz in Wasser resultieren zusätzliche Serienelemente $L_L = 0,76 \text{ }\mu\text{H}$ und $R_L = 151 \text{ W}$, woraus $Q = 1,2 \cdot 10^3$ in Wasser folgt.

Im Vergleich mit den maximal möglichen Werten der Güte in Abbildung 4.60, die für $f = 28 \text{ MHz}$ $Q_{Luft} = 2,04 \cdot 10^5$ und $Q_{Wasser} = 1,46 \cdot 10^3$ betragen, sind die hier erreichten Güten etwa um den Faktor 9 bzw. 1,2 schlechter.

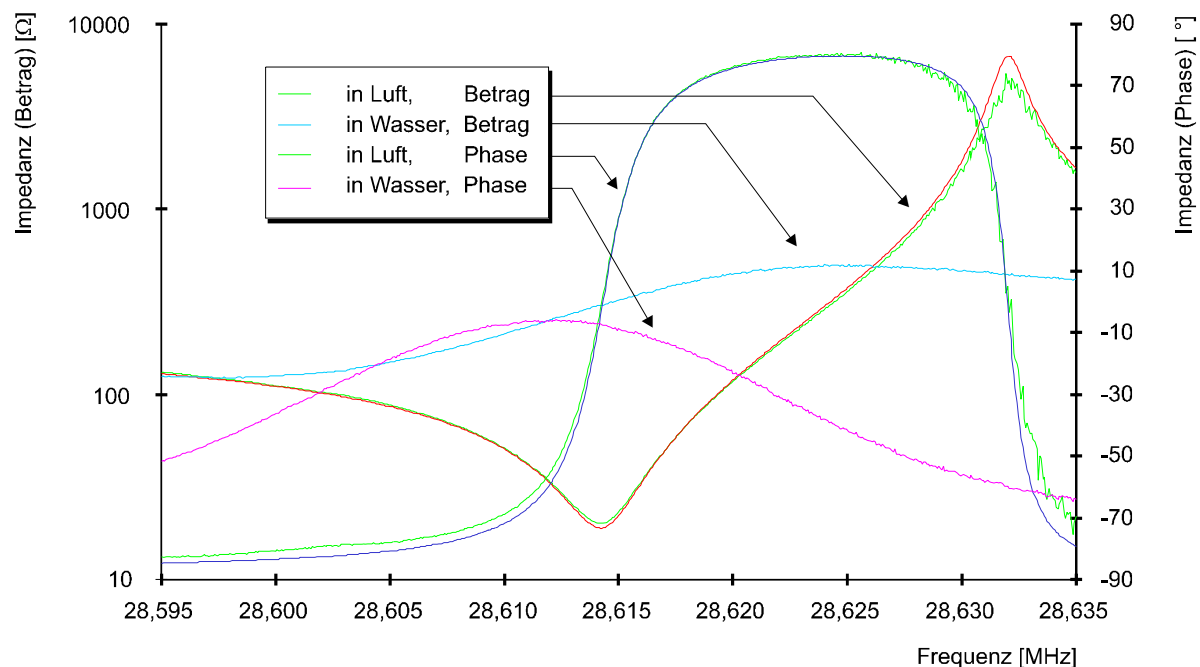


Abb. 4.64 Elektrische Impedanz des ätztechnisch hergestellten Quarz-Dickenschers-Resonators beim Einsatz in Luft bzw. Wasser im Bereich seiner Grundresonanz

Desweiteren ist bei den ermittelten Ersatzparametern die große Streukapazität C_{ex} auffällig, die zu einer großen Parallelkapazität C_p und damit zu einem großen Kapazitätsverhältnis $r = C_p/C_s = 810$ führt. Typische Werte für AT-Resonatoren im Grundmodus liegen hier bei $r \approx 200$. Ein großes Verhältnis $r = C_p/C_s$ führt zu einer Verschlechterung der Anregbarkeit des Resonators. Insbesondere für stärker bedämpfte Resonatoren ist eine Verringerung des Phasenmaximum die Folge. So wird mit dem in Wasser betriebenen Resonator kein Phasenulldurchgang mehr erreicht (Abbildung 4.61).

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Resonatoren mit zufriedenstellenden, jedoch noch nicht mit optimalen Eigenschaften, hergestellt werden konnten. Weitere Verbesserungen sind insbesondere im Hinblick auf eine gute Anregbarkeit der Resonatoren erforderlich. Eine Erhöhung der Güte sowie eine Verringerung des Kapazitätsverhältnisses $r = C_p/C_s$ müssen dabei im Vordergrund stehen. Eine Optimierung des Ätzprozesses mit dem Ziel einer möglichst geringen Rauigkeit und guter Planparallelität der Oberfläche sowie eine Optimierung der Resonatorgeometrie sind notwendig. Desweiteren ist eine Reduzierung des ohmschen Anschlußwiderstandes der Leiterbahnen zu erreichen, da hierdurch zusätzliche Verluste entstehen.

4.5.3 Biosensoren zur Alkoholdetektion

Ein Biosensor besteht nach Turner aus einer biologischen Komponente, die in engem Kontakt zu einem Signalträger steht, oder in diesen integriert ist. Der Meßwert sollte ein digitales Signal sein, das proportional zur Konzentration des Analyten in der Probenlösung ist [Tur87], [Kün89]. Die Integration von Biokomponenten, wie Eiweißmoleküle (z.B. Enzyme, Antikörper) oder biologische Zellen, schafft die Möglichkeit, Biosensoren als miniaturisierte Einzelmodule oder auch als Komponenten von Mikroanalyse-Systemen zu realisieren. Damit werden für die Mikrosystemtechnik neue Anwendungsfelder, wie die selektive und sensitive Messung von Stoffkonzentrationen in fluidischen Medien sowie die Bestimmung von biologischen Parametern, wie die toxische oder allergische Wirkung, erschlossen. Die Kombination der Mikrosystemtechnik mit den Methoden der Biotechnologie ergibt ein hohes Anwendungspotential für neue biotechnologische Verfahren [Hae92], [Lüd92].

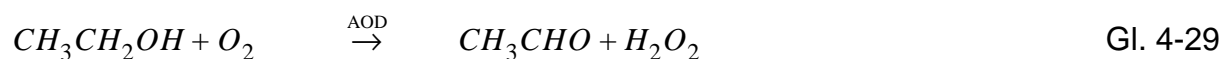
4.5.3.1 Enzymatische Methoden

Enzyme sind biologisch wirksame Katalysatoren, die sich durch ihre Substrat- und Wirkungsspezifität auszeichnen. Für den Nachweis von Alkohol bieten sich die Enzyme Alkoholoxidase (AOD) und Alkoholdehydrogenase (ADH) an [Sch90], [Kün96]. ADH oxidiert Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden. Als Oxidationsmittel, welches die benötigten Elektronen zur Verfügung stellt, wird ein Coenzym eingesetzt. Bei der Alkoholbestimmung mittels Alkoholdehydrogenase wird als Coenzym NAD (Nicotinamid-adenindinucleotid) verwendet.

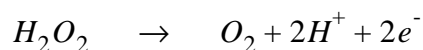


Der Alkoholgehalt kann nun spektralphotometrisch bei 339 nm über das gebildete NADH (die reduzierte Form des NAD) bestimmt werden, [Kar94], [Gor86].

Ebenso wie bei der ADH oxidiert auch Alkoholoxidase Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff zu den entsprechenden Aldehyden. Hierbei entsteht zusätzlich Wasserstoffperoxid (H_2O_2).



In der Regel wird der Alkoholgehalt einer Probe indirekt über das gebildete Wasserstoffperoxid nachgewiesen. Für die Detektion des H_2O_2 stehen unterschiedliche Methoden, wie elektrochemische Detektion oder der photometrische Nachweis über Farbstoffreaktionen, zur Verfügung. Bei der elektrochemischen Detektion wird das gebildete Wasserstoffperoxid bei einer amperometrischen Messung an der Anode wieder zu Sauerstoff oxidiert [Mit94], [Kün89].



Gl. 4-30

Aus der Größe des fließenden Stroms läßt sich damit der Alkoholgehalt einer Probe ermitteln.

4.5.3.2 Immobilisierung

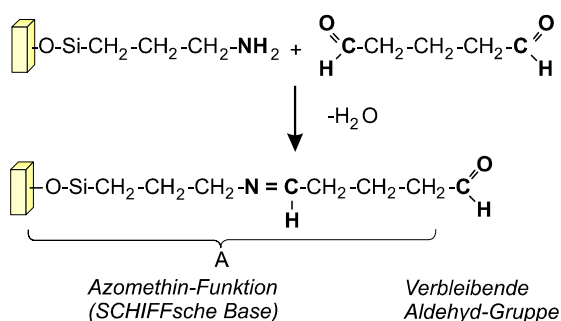
Alkoholoxidase läßt sich mit geringem Aufwand zuverlässig auf mikrotechnisch hergestellte Elektroden aufbringen. Der Vorteil der Immobilisierung besteht in der Verringerung der zur Bestimmung von Alkoholen benötigten Enzymmengen. Bei der im folgenden beschriebenen Methode (Abbildung 4.65) handelt es sich um eine kovalente Bindung des Enzyms an die Elektrode, wobei durch den Einsatz von bi- oder multifunktionalen Reagenzien zusätzlich eine Vernetzung der Komponenten erreicht werden kann [GBF96].

Zur Immobilisierung der hergestellten Elektroden werden diese zunächst für 10-15 Minuten in eine 10 %ige Amino-propyltriethoxysilan Lösung (APTS) in 0,1 M Phosphatpuffer pH 7,5 getaucht und anschließend gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült. Durch diesen Schritt, der als Silanisierung oder auch als Alkylaminkupplung bezeichnet wird, werden an der Elektrodenoberfläche freie Amino-Gruppen (-NH₂) erzeugt. Im nächsten Schritt werden als Vernetzungsmittel 10 mg Rinderserum Albumin (bovine serum albumin, BSA, Fraktion V) abgewogen und in 100 µl 0,1 M Phosphatpuffer pH 7,5 gelöst. Hierzu werden noch 17,5 µl 2.5 %ige Glutardialdehyd-Lösung und 4 µl Alkoholoxidase hinzugegeben. Das nun vorliegende Gemisch kann direkt auf die Arbeitselektrode aufgetragen werden. Nach ca. 60 Minuten ist die Mischung bei Raumtemperatur getrocknet und auf der Elektrode hat sich ein Enzymfilm gebildet.

1.) Alkylaminkopplung:



2.) Glutardialdehydaktivierung:



3.) Enzymkopplung:

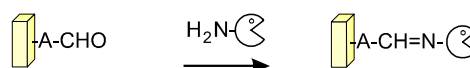


Abb. 4.65 Immobilisierung mit Alkoholoxidase

4.5.3.3 Mikromechanischer Aufbau des Alkoholsensors

Der Funktionsaufbau des mikrotechnischen Alkoholsensors ist in Abbildung 4.66 als Prinzipskizze dargestellt. Der Sensor besteht aus einer Reaktionskammer, die über zwei Kapillaren mit Pufferlösung gespült werden kann. Die Kapillaren sind auf dem Foto in Abbildung 4.67 zu erkennen. An der Kammerunterseite befindet sich ein Gitter mit einer Porengröße von ca. 8 μm . Die Größe dieser Löcher ist so gewählt worden, daß die Pufferlösung auf Grund ihrer Oberflächenspannung nicht durch das Gitter aus der Reaktionskammer herausfließen kann. Aufsteigender Alkoholdampf hat jedoch die Möglichkeit durch das Gitter hindurch in die Reaktionskammer zu gelangen. An der Kammeroberseite befindet sich eine Goldelektrode auf der Alkoholoxidase immobilisiert wurde. Auf der Außenseite der Reaktionskammer wurde das Schaltungslayout der Potentiostatenschaltung aufgesputtert. Durch die unmittelbare Nähe der Schaltung zum Biosensor können Störungen und Fehler z.B. durch Leitungskapazitäten weitgehend ausgeschlossen werden. Abbildung 4.67 zeigt den fertigen Aufbau des biochemischen Alkoholsensors [Büt98a], [Büt98b].

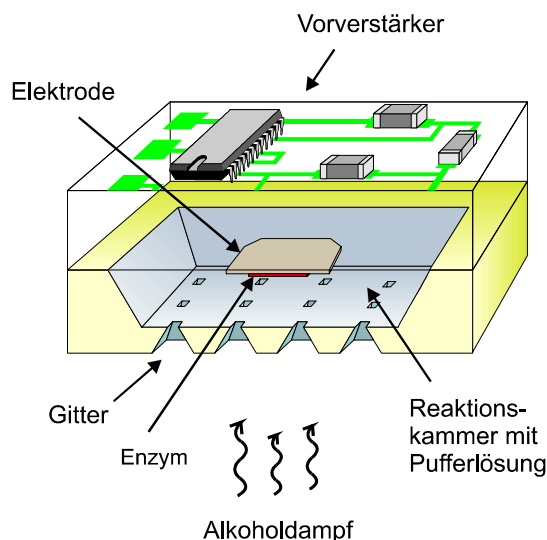


Abb. 4.66 Schematischer Aufbau des Alkoholsensors

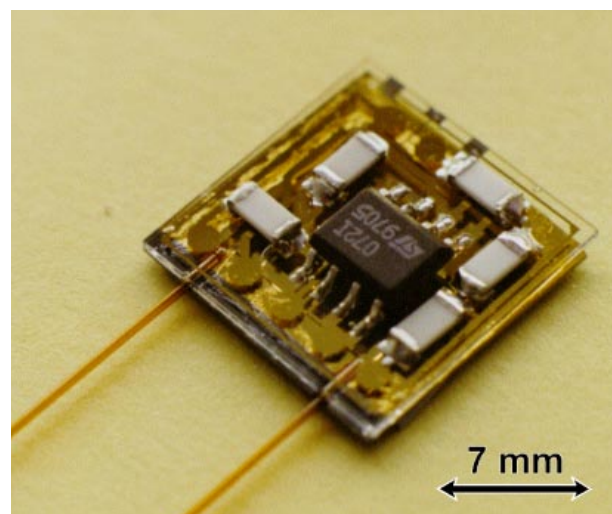


Abb. 4.67 Foto des hergestellten Alkoholsensors mit integrierter Verstärkerschaltung

4.5.3.4 Mikrotechnische Sensorfertigung

Der Alkoholsensor besteht aus einem 500 μm dicken Pyrexglas auf dessen Oberseite 300 nm dicke Leiterbahnen für die Verstärkerschaltung und auf dessen Unterseite die Arbeitselektrode abgeschieden wird. Die Reaktionskammer wird ebenso wie das Gitter in ein 360 μm dickes Siliziumsubstrat geätzt. Als Maskierschicht wird dazu entsprechend Abbildung 4.68-a eine Nitrid- und eine Oxidschicht auf dem Substrat abgeschieden und mittels Flußsäure und heißer Phosphorsäure strukturiert (Abb. 4.68-b). Nachdem so die Fenster in der Nitridschicht für das Gitter und die Reaktionskammer geöffnet worden sind, wird die Probe mittels KOH geätzt und im Anschluß von der verblei-

benden Maskierschicht gereinigt (Abb. 4.68-c).

Abbildung 4.69 zeigt die anisotrop geätzte Gitterstruktur von der Unterseite.

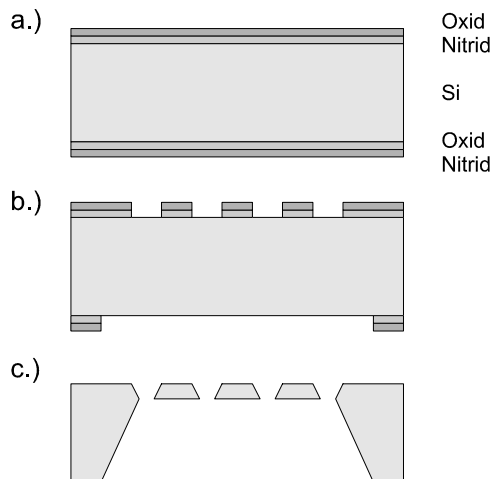


Abb. 4.68 Technologische Herstellung des Alkoholsensors

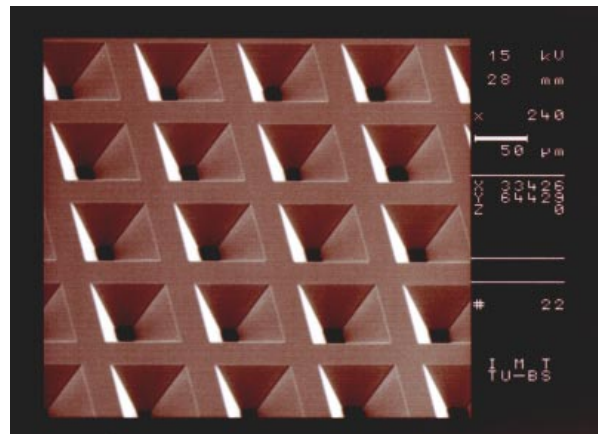


Abb. 4.69 REM-Aufnahme der Gitterstruktur

4.5.3.5 Amperometrie als elektroanalytische Meßmethode

Bei einer amperometrischen Messung wird die Strom / Zeit-Kurve an der mit Enzym belegten Elektrode aufgenommen. Prinzipiell können amperometrische Messungen mit einem Zwei-Elektroden- oder mit einem Drei-Elektroden-System durchgeführt werden. Der Zwei-Elektroden-Aufbau mit Arbeits- und Gegenelektrode benötigt einen geringen instrumentellen Aufwand. Er hat jedoch den Nachteil, daß beide Elektroden stromdurchflossen sind. Beeinflussend für die elektrochemische Reaktion ist aber nicht das Potential zwischen den Elektroden, sondern die Potentialdifferenz, die über der Phasengrenze, Arbeitselektrode / Pufferlösung, liegt. Bei Verwendung eines Zwei-Elektroden-Systems ist es deshalb erforderlich, dafür zu sorgen, daß an der Gegenelektrode keine Limitierung des Stromflusses stattfindet. Die Nachteile eines Zwei-Elektroden-Systems lassen sich durch Verwendung einer dritten Elektrode, einer Referenz- oder Bezugselektrode, die keiner Strombelastung unterliegt, vermeiden. Hiermit ist es möglich das angelegte Potential zwischen Arbeitselektrode und der stromlosen Referenzelektrode zu messen. Weiterhin kann der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen werden [Cas90].

4.5.3.6 Schaltungsaufbau des Potentiostaten

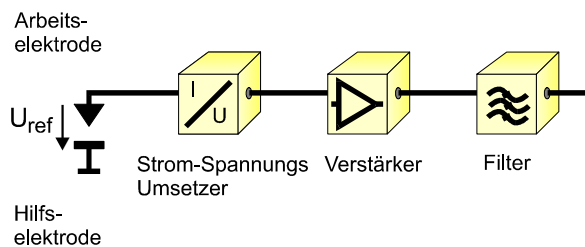


Abb. 4.70 Blockschaltbild des Potentiostaten

Abbildung 4.70 zeigt das Blockschaltbild des verwendeten Potentiostaten. Die Arbeitselektrode muß ein Potential U_{ref} aufweisen. Die Wahl des Potentials ist abhängig von der vorliegenden Reaktion und wird für den Ethanolnachweis auf 700 mV eingestellt. Die Aufgabe des Potentiostaten ist es, die Spannungsdifferenz zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu messen und mit der Sollspannungsquelle zu vergleichen. Besteht hier ein Unterschied, so gleicht die Regelschaltung die Differenz aus, indem ein entsprechender Strom durch die elektrochemische Zelle geschickt wird. Die auf dem Biosensor integrierte Schaltung bewirkt eine Strom-Spannungsumsetzung mit anschließender Spannungsverstärkung und Filterung des Meßsignals. Das so vorverstärkte Signal gelangt zu einem externen Analog-Digitalumsetzer, der es für die Weiterverarbeitung auf einem PC aufbereitet.

Die durchgeführten Experimente sind mit dem in Abb. 4.71 dargestellten Versuchsaufbau gemacht worden. Mit einer Schlauchpumpe wird die Reaktionskammer des Biosensors mit frischer Pufferlösung gefüllt, verbrauchter Puffer fließt dabei in einen Auffangbehälter. Für eine Messung wird der Biosensor für 30 Sekunden einem 1 Promille Alkoholdampf ausgesetzt. Das entstehende Meßsignal wird vorverstärkt und in einem AD-Umsetzer für die anschließende PC-gesteuerte Meßdatenauswertung aufbereitet.

4.5.3.7 Alkoholmessung

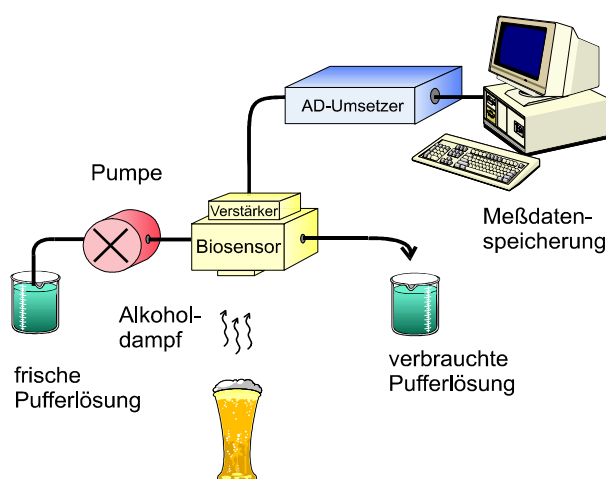


Abb. 4.71 Versuchsaufbau des Alkoholmeßstands

Die durchgeführten Experimente sind mit dem in Abb. 4.71 dargestellten Versuchsaufbau gemacht worden. Mit einer Schlauchpumpe wird die Reaktionskammer des Biosensors mit frischer Pufferlösung gefüllt, verbrauchter Puffer fließt dabei in einen Auffangbehälter. Für eine Messung wird der Biosensor für 30 Sekunden einem 1 Promille Alkoholdampf ausgesetzt. Das entstehende Meßsignal wird vorverstärkt und in einem AD-Umsetzer für die anschließende PC-gesteuerte Meßdatenauswertung aufbereitet.

Abbildung 4.72 zeigt das resultierende Meßsignal. Die Ausgangsspannung steigt um 200 mV an und es bildet sich nach etwa einer Minute ein Plateau. Die Höhe des Plateau ist ein Maß für die Alkoholkonzentration. Der Versuch kann mehrmals wiederholt werden, wodurch die in Abb. 4.72 gezeigte treppenstufenartige Meßkurve entsteht. Durch Spülen der Reaktionskammer mit frischer Pufferlösung kann wieder eine neue Meßreihe begonnen werden. Abb. 4.73 zeigt das Meßergebnis, welches sich bei unterschiedlichen Alkoholdampfkonzentrationen ergibt. Bei der ersten Zugabe wurde der Sensor für 20 sec. einem 2 Promille Alkoholdampf ausgesetzt. Das sich nach etwa einer Minute einstellende Plateau lag etwa 75 mV über dem der Grundspannung. Als

zweite Zugabe wurde eine 5 Promille Alkohollösung verwendet. Diese lieferte erwartungsgemäß ein Plateau das 150 mV über dem des Ersten lag.

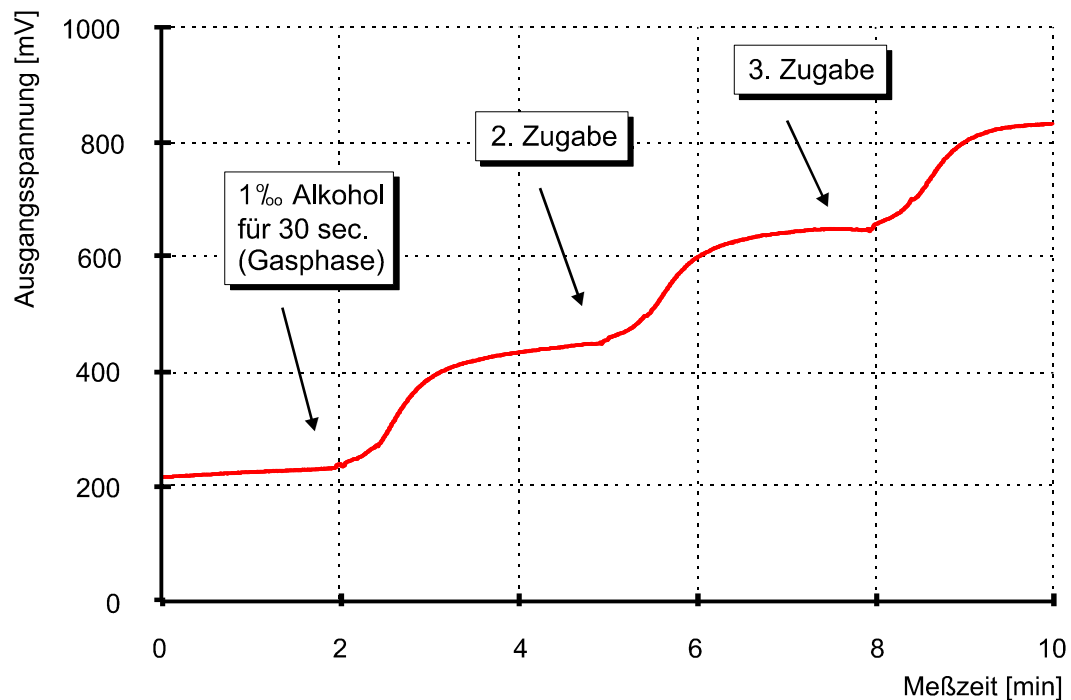


Abb. 4.72 Mehrmalige Zugabe von 1 promillem Alkoholdampf

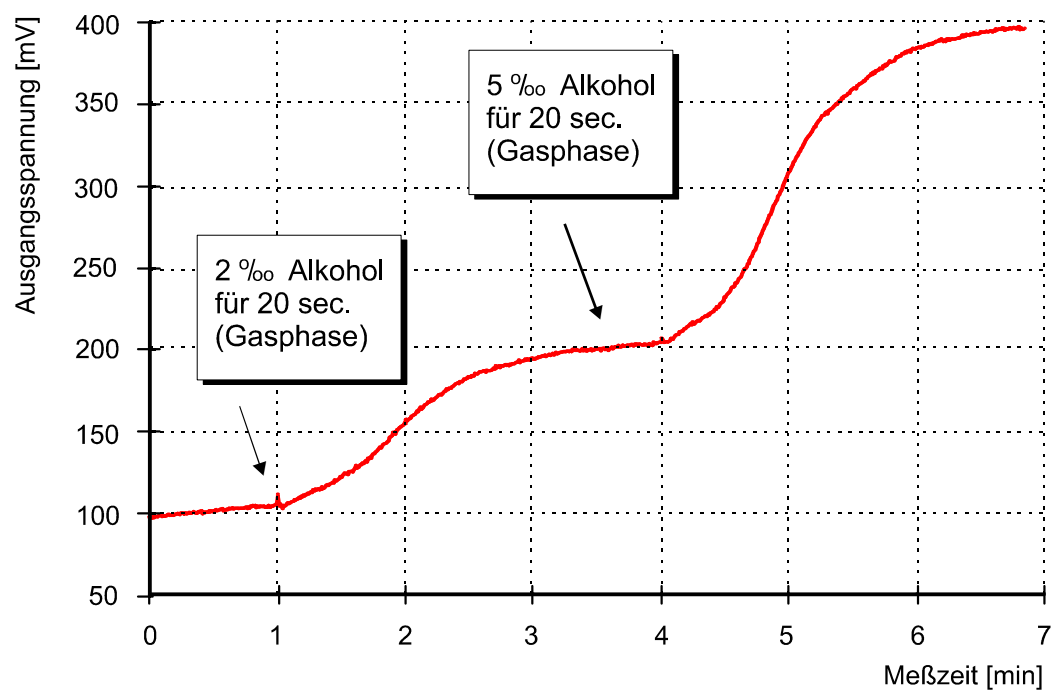


Abb. 4.73 Zugabe von zwei unterschiedlichen Alkoholdampfkonzentrationen

5. Konzept für ein Blutalkoholmeßsystem

Bei der polizeilichen Verkehrsüberwachung wird der Blutalkoholgehalt über die Atemluft bestimmt. Das eingesetzte Verfahren ist zur schnellen Gewinnung von Näherungswerten gut geeignet, setzt jedoch die aktive Teilnahme des Probanden voraus. Bei Überschreiten der zulässigen Alkoholgrenzwerte muß vom Arzt zusätzlich Blut abgenommen und untersucht werden. Seit Mitte 1998 bestehen bei der Firma *Dräger*, einem der größten Lieferanten von Atemalkoholkontrollgeräten, Bestrebungen, auf die anschließenden Blutabnahme zu verzichten.

Der Anteil der alkoholbeeinflussten Verursacher von Verkehrsunfällen mit Todesfolge betrug 1992 20 Prozent. Die Tendenz ist weiterhin steigend. Diese Problematik macht die schnelle, präzise und wirkungsvolle Kontrolle aller Verkehrsteilnehmer deutlich.

Bei der Bestimmung des Blutalkoholgehaltes über die Atemluft besteht die Möglichkeit das Meßergebnis zu manipulieren. Da der Proband an der Messung aktiv teilnehmen muß, hat er die Möglichkeit beispielsweise durch eine geschickte Atemtechnik dem Meßgerät einen falschen Wert vorzutäuschen.

Des Weiteren besteht für den Polizeibeamten, der die Alkoholkontrolle durchführt, die Gefahr mit Speichelresten des Verkehrsteilnehmers in Berührung zu kommen. Hierdurch können Krankheiten übertragen und die Gesundheit des Beamten gefährdet werden.

Es besteht somit die Forderung, ein Meßgerät zu entwickeln, mit dem der Blutalkoholgehalt ohne aktive Teilnahme des Probanden und somit täuschungssicher bestimmt werden kann. Weiterhin muß das Meßergebnis bereits nach wenigen Minuten vorliegen. Um die Messungen auch von medizinisch nicht ausgebildeten Personen, sowie unabhängig vom Geschlecht durchzuführen, sollten keine Körperflüssigkeiten wie beispielsweise Urin zur Alkoholbestimmung verwendet werden.

Nach oraler Aufnahme alkoholhaltiger Getränke erfolgt die Resorption in die Blutbahn bereits in der Mundschleimhaut durch Diffusion. Die weitaus größere Alkoholaufnahme erfolgt jedoch im Magen und Dünndarm. Sobald der Alkohol in den Blutkreislauf gelangt, beginnt sowohl die Verteilung des Ethanol, als auch sein Abbau. In den Körperflüssigkeiten und im Gewebe entstehen bei der Verteilung des Alkohols im Körper Konzentrationen, die dem Wassergehalt proportional und dem Fettgehalt umgekehrt proportional sind. Der Alkoholabbau erfolgt zu 10% durch Katalase und zu 80% durch enzymatische Oxidation mittels Alkoholdehydrogenase. Die verbleibenden 10% finden sich zu 7% in der Atemluft, zu 2% im Urin und zu 1 % in Ausscheidungen über die Haut wieder [Kün95].

5.1 Nachweisverfahren von Alkohol

Zur Bestimmung der Blutalkoholkonzentration (BAK) sollen nach den Richtlinien des Bundesgesundheitsamtes mindestens zwei auf unterschiedlichen naturwissenschaftlichen Prinzipien beruhende Methoden angewandt werden. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht von physikalischen und chemischen Eigenschaften, mit denen der Alkoholgehalt bestimmt werden kann [Grü67].

Physikalische Eigenschaften	Chemische Eigenschaften
spezifisches Gewicht (Dichte)	Reduktionsvermögen
ebullioskopische Eigenschaften (Dampfdruck, Siedekurve)	• Reduktion von Dichromatschwefelsäure (Widmark-Methode)
Ausdehnung beim Erwärmen	• Reduktion von Vanadinschwefelsäure (Vidic-Methode)
Oberflächenspannung (Steighöhe im Kapillarrohr, Tropfenbildung)	Enzymatische Oxidierbarkeit
Lichtbrechung, Lichtbeugung	• Oxidation mittels Alkohol-Dehydrogenase (ADH-Verfahren)
Leitfähigkeit	
Sorption an Trägern (Gaschromatographie)	
Absorption im IR-Bereich (IR-Spektrophotometrie)	

Tab. 5.1 Eigenschaften des Alkohols, die zur Alkoholbestimmung herangezogen werden können

Unter Praxisbedingungen hat sich gezeigt, daß es notwendig ist, mit einem einfach zu praktizierenden Test abzuschätzen, ob eine teure und aufwendige Blutuntersuchung zur Alkoholbestimmung durchgeführt werden muß. Bei diesem Schnelltest (Screening-Verfahren) wird der Blutalkoholgehalt über die Atemluft abgeschätzt. Der Proband muß dabei in ein Röhrchen pusten, das seine Farbe entsprechend des Alkoholgehalts ändert. Erst wenn mit diesem Verfahren ein überhöhter Blutalkoholwert festgestellt wird, folgt die von einem Arzt durchgeführte Blutuntersuchung.

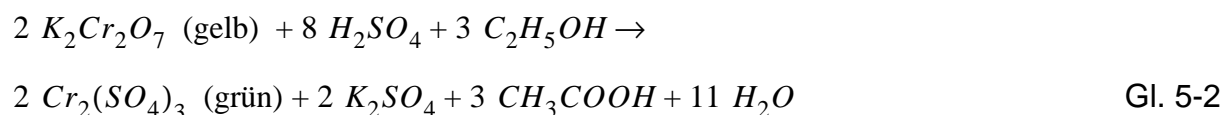
Im folgenden Kapitel sollen die unterschiedlichen Testverfahren zur Bestimmung des Blutalkoholgehalts vorgestellt werden. Dabei wird besonders auf das zur Zeit eingesetzte Screening-Verfahren eingegangen, das am ehesten durch ein neues, nicht manipulierbares und einfach zu bedienendes Mikroanalysesystem zur Blutalkoholbestimmung ersetzt werden kann.

5.1.1 Das Screening-Verfahren (Alcotest)

Als Vorprobe zur Blutalkoholbestimmung hat sich seit vielen Jahren der Alcotest etabliert. Mit seiner Hilfe wird ermittelt, ob die Konzentration des Alkohols im Blut einen als rechtserheblich angesehenen Grenzbereich überschreitet oder nicht. Er beruht darauf, daß der im Blut enthaltene Alkohol aus den Lungenkapillaren in die Alveolarluft (Lungenbläschen) diffundiert, wobei sich nach dem Henry-Daltonschen Gesetz ein temperaturabhängiges Verteilungsgleichgewicht einstellt. In Gleichung 5-1 wird mit C die Alkoholkonzentration bezeichnet.

$$\frac{C_{\text{Alkohol(Blut)}}}{C_{\text{Alkohol(Alveolarluft)}}} \approx 2100 \quad \text{Gl. 5-1}$$

Das Alcotest-Röhrchen besteht aus einem sich an beiden Enden verjüngenden Glaskörper, in dem sich zwischen zwei Glaswollepropfen gekörntes Silicagel mit Dichromatschwefelsäure befindet. Nach beidseitigem Öffnen des Röhrchens muß der Proband innerhalb einer Zeitspanne von 10 bis 20 Sekunden durch den Glaskörper hindurch einen Kunststoffbeutel aufblasen. Der Alkohol in der Atemluft wird dabei oxidiert und reduziert dabei das sechswertige Chrom (Chromat (VI), gelb) zum dreiwertigen Chrom (Chrom(III)sulfat, grün). Der chemische Vorgang läßt sich dabei wie folgt beschreiben:



Wie Abbildung 5.1 zeigt, verfärbt sich die Reaktionszone des Alcotest-Röhrchens entlang der Luftströmung, wobei die Länge der Verfärbungszone des Röhrchens mit steigender Alkoholkonzentration zunimmt [Schü83].

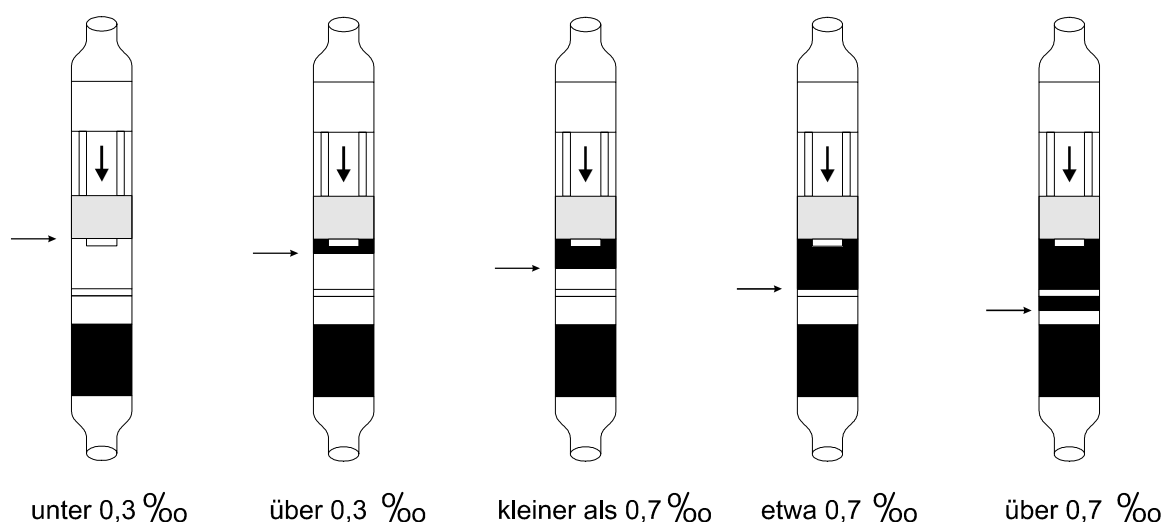


Abb. 5.1 Darstellung verschiedener Alkoholkonzentrationen beim Alcotest

Nach §81a der Strafprozeßordnung kann jeder Proband diesen Schnelltest verweigern. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Beschuldigte lediglich zur Duldung gezwungen ist, ihm aber keine aktive Mitwirkung abverlangt werden kann. Wörtlich lautet die Gesetzesvorgabe:

„Eine körperliche Untersuchung des Beschuldigten darf zur Feststellung von Tatsachen angeordnet werden, die für das Verfahren von Bedeutung sind. Zu diesem Zwecke sind Entnahmen von Blutproben und andere körperliche Eingriffe, die von einem Arzt nach den Regeln der ärztlichen Kunst zu Untersuchungszwecken vorgenommen werden, ohne Einwilligung des Beschuldigten zulässig, wenn kein Nachteil für seine Gesundheit zu befürchten ist.“

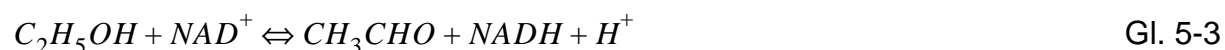
Dies bedeutet, daß die Entnahme einer Blutprobe gegen den Willen eines Beschuldigten möglich ist, nicht aber die Durchführung der Atemalkoholprobe, da hierbei eine aktive Mitarbeit notwendig ist.

5.1.2 Verfahren zur Bestimmung des Blutalkoholgehalts

1922 wurde erstmals von Widmark [Wid22] ein Verfahren beschrieben, dessen Vorteil gegenüber früher entwickelten Methoden darin bestand, daß die Abtrennung des Alkohols durch eine isotherme Destillation in einem geschlossenen Glasgefäß ersetzt wird. Hierbei wird die eingewogene Blutprobe in einem Widmark-Kolben mit Dichromatschwefelsäure auf 60 °C erwärmt, so daß der in der Blutprobe enthaltene Alkohol in die Dichromatschwefelsäure destilliert und dabei einen Teil des 6 wertigen Chroms zum 3 wertigen Chrom reduziert. Nach Abschluß der Reaktion kann anhand der Farbe auf die Blutalkoholkonzentration geschlossen werden. Für die exakte Bestimmung muß nach der klassischen Widmark-Methode eine iodometrische Titration folgen, alternativ kann auch eine photometrische Auswertmethode nach Grüner verwendet werden [Grü53], [Grü75]. Die Messung erfolgt bei 465 nm oder 350 nm. Das Widmark-Verfahren mit der Modifikation nach Grüner gilt als sehr zuverlässig und hat sich im Routineeinsatz gut bewährt.

Die Reduktionsmethoden nach Widmark und auch der zur Zeit noch verwendete Alcotest sind alkoholunspezifisch. Das heißt, sie erfassen auch andere flüchtige, reduzierende Stoffe. Daher erregte 1951 die Entdeckung von Bonnichsen und Theorell [Bon51] sowie von Bücher und Redetzki [Büc51] großes Aufsehen, da erstmals eine enzymatische Alkoholbestimmungsmethode vorgestellt wurde, die als alkoholspezifisch galt. Die als ADH-Verfahren (Alkohol-Dehydrogenase) bekanntgewordene Methode beruht auf biochemischen Vorgängen nach folgenden Prinzip:

Ethanol wird in einer Reaktion, die durch das Enzym Alkohol-Dehydrogenase katalysiert wird, durch NAD^+ (das Coenzym Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotid) zu Acetaldehyd oxidiert.



Die während der Reaktion gebildete NADH-Menge ist proportional zur Ethanolmenge und kann aufgrund seiner Absorption bei 366 nm, 340 nm und 334 nm leicht bestimmt werden. Weltweit wird die ADH-Methode als eine zuverlässige Möglichkeit zur Blutalkoholbestimmung angesehen und eingesetzt.

Die gaschromatische Blutalkoholbestimmung gilt als die bisher spezifischste Methode. Während die Reduktionsverfahren nach Widmark auf alle flüchtigen und leicht oxidierbaren Substanzen ansprechen, das ADH-Verfahren durch andere Alkohole wie Isopropylalkohol beeinflusst werden kann, wird bei ordnungsgemäß durchgeführter gaschromatischer Alkoholbestimmung definitiv nur Ethanol erfaßt. Das Kernstück eines Gaschromatographen ist die mit einer stationären Phase gefüllten Trennsäule. Ihre Aufgabe besteht darin, verschiedene Stoffe zu adsorbieren. Spritzt man ein Gemisch, beispielsweise aus Ethanol und Methanol, in die Trennsäule ein, so kommen die Bestandteile des Gemisches zu unterschiedlichen Zeiten am Endpunkt der Säule heraus und können dort nacheinander detektiert werden. Machata modifizierte 1964 die gaschromatographische Blutalkoholbestimmung dahingehend, daß er nur den Dampfraum über der Blutprobe analysierte [Mac64]. Dies hatte zu Folge, daß störende Inhaltsstoffe im Blut wie Eiweiße, Fette und Salze nicht mehr in die Apparaturen gelangten und vollautomatische Serienanalysen möglich wurden.

5.1.3 Alkoholbestimmung in der Atemluft

Die einfachste Methode den Blutalkohol über die Atemluft zu bestimmen wurde bereits in Kapitel 5.1.1 mit dem Alcotest vorgestellt. Durch Kombination des Alcotest-Röhrchens mit einem speziell an die Dichromat-Methode adaptierten Spezialphotometer konnte die Meßgenauigkeit erheblich verbessert werden. Diese Geräte wurden jedoch durch kleine handliche Gaschromatographen abgelöst, die eine höhere Spezifität haben (Alcolyzer-Intoximeter). In den letzten Jahren wurden hauptsächlich von den *Dräger-Werken* die folgenden drei Meßverfahren entwickelt [Schü83]:

- Bei der elektrochemischen Alkoholbestimmung wird die Eigenschaft des Alkohols ausgenutzt, wonach er an speziellen Elektrokatalysatoren elektrochemisch oxidierbar ist. Der dabei in der Zelle auftretende Strom ist direkt proportional zum Alkoholgehalt.
- Die auf einer Halbleiteroberfläche adsorbierten Alkoholmoleküle verändern die elektrische Leitfähigkeit, was ein direktes Maß für den Alkoholgehalt darstellt.
- Ethanol absorbiert Infrarotstrahlung bei einer Wellenlänge von etwa 3,4 µm. Ein Gerät das nur bei dieser Wellenlänge die Absorption mißt, erhält so durch die Lichtschwächung ein zur Ethanolkonzentration proportionales Meßsignal.

Die indirekte Bestimmung der Blutalkoholkonzentration (BAK) aus der Atemalkoholkonzentration (AAK) setzt zum einen die für forensische Zwecke ausreichende Genauigkeit bei der AAK-Meßmethode, zum anderen die Möglichkeit in allen Phasen aus der

AAK die BAK zu bestimmen, voraus. Diese Umrechnung entsprechend Gleichung 5-1 unterliegt jedoch Schwankungen und ist vor allem temperatur- und geschlechtsabhängig. Weiterhin ist der Umrechnungsfaktor zwischen AAK und BAK vom zeitlichen Abstand der Probeentnahme vom Trinkende, von Unregelmäßigkeiten des Gasaustausches in der Lunge und von der Resorptionsgeschwindigkeit abhängig.

5.2 Verhalten von Alkohol im Organismus

Nach Genuß eines alkoholischen Getränks verteilt sich das Ethanol größtenteils im Körperwasser und kaum im Fettgewebe. Dieser Verteilungsraum beträgt beim Männern etwa 70 %, bei Frauen je nach Fettdepot bis zu 55 % des Körpergewichts. Er unterliegt aber beträchtlichen individuellen Schwankungen. Der Übertritt des Alkohols vom Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn wird als Resorption bezeichnet. Sie ist ein Diffusionsvorgang, welcher nach dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden kann. Demzufolge hängt die Diffusionsgeschwindigkeit vom Konzentrationsgefälle zwischen Darm und Blutbahn, sowie einem Proportionalitätsfaktor ab. Das Problem liegt in der exakten Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors, da er unter anderem von der körperlichen Verfassung, der Art des Getränkes, dem Mageninhalt und psychischen Faktoren abhängig ist. In der Regel ist die Resorption 60 bis 90 Minuten nach Trinkende abgeschlossen, bei Genuß hochprozentiger Getränke auf nüchternen Magen kann dies aber auch schon früher der Fall sein. Nach einem BGH-Beschluß vom 11. Dezember 1973 (4 StR 130/73 bzw. BGHSt. 25, 246) wird bei Verkehrsdelikten ein Resorptionsdauer von 120 Minuten zugrunde gelegt, um so jegliche Benachteiligung eines Angeklagten ausschließen zu können.

5.2.1 Abnahme der Alkoholkonzentration im Körper

Das resorbierte Ethanol wird zu 95 % in der Leber abgebaut, der restliche Alkohol verläßt unverändert über die Haut und Nieren den Körper. In der Leber wird das Ethanol vom Enzym Alkoholdehydrogenase (ADH) zu Acetaldehyd oxidiert. Das Enzym trägt als katalytisches Zentrum Zink und ist NADH-abhängig. Etwa 5 % des Ethanols werden über den Nebenweg der Peroxidase umgesetzt. Das in beiden Fällen entstehende Acetaldehyd ist ausgesprochen toxisch und wird im weiteren Verlauf zu Essigsäure oxidiert. Diese wird sowohl zu Synthesen im Intermediärstoffwechsel durch das Coenzym A verwertet, als auch durch den Tricarbonsäurecyclus (Citratcyclus) zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) umgesetzt (Abbildung 5.2). Die Biotransformation des Ethanols zeigt eine für die forensische Praxis außerordentlich wichtige Besonderheit. Nahezu unabhängig von der im Blut befindlichen Alkoholmenge wird immer die gleiche, konstante Menge abgebaut. Die Blutalkoholkonzentration sinkt damit bis zu vollständigen Abbau um etwa 0,15 Promille in der Stunde und ist damit konzentrationsunabhängig. Diese Eigenart ist auf die begrenzte Menge NAD zurückzuführen [Schü83].

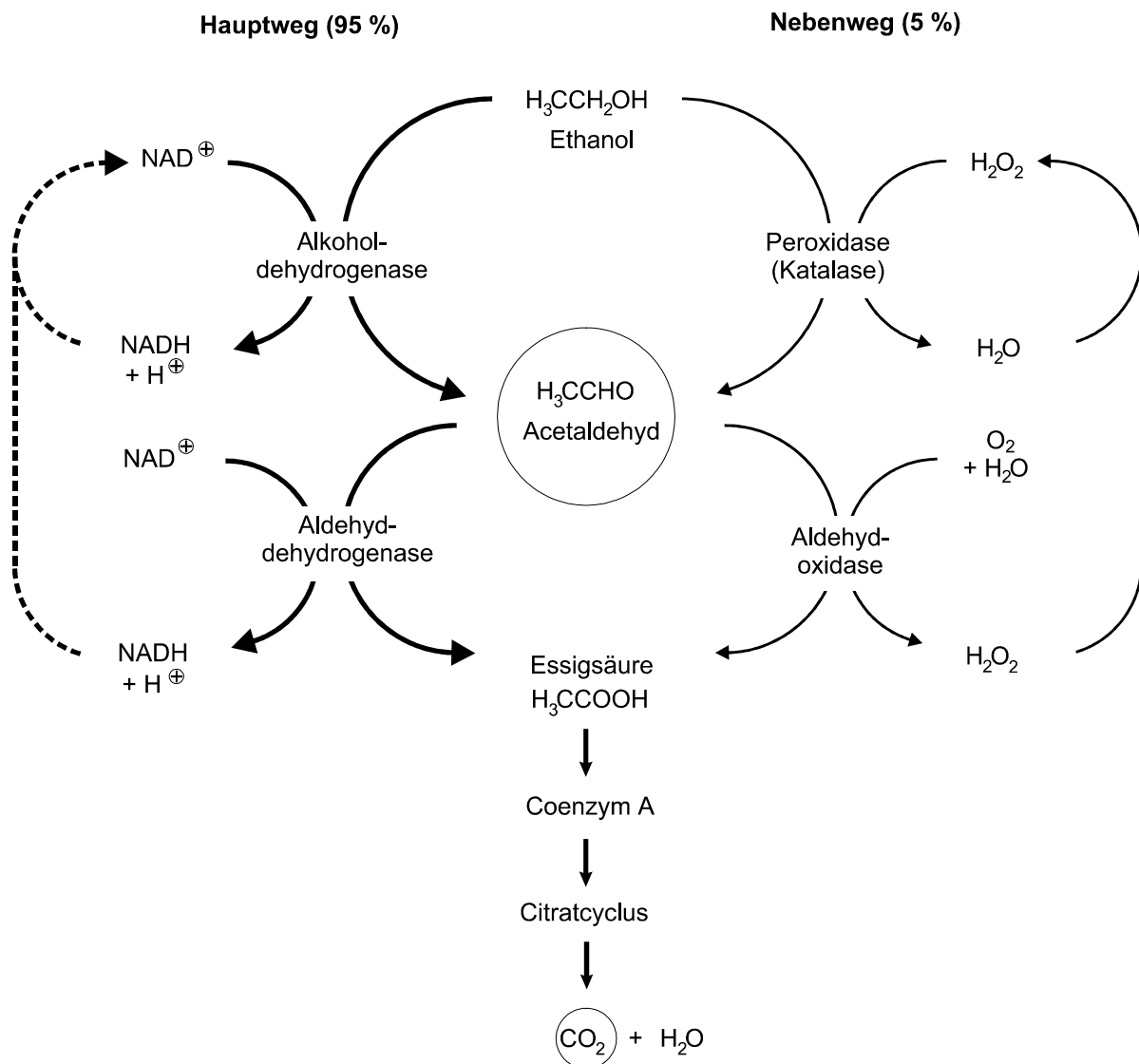


Abb. 5.2 Biotransformation von Ethanol [Schü83]

5.2.2 Berechnung der Blutalkoholkonzentration

Die Berechnung des Blutalkoholgehaltes muß in zwei Fälle unterschieden werden. Zum einen kann bei bekanntem Blutalkoholgehalt die Alkoholkonzentration zu einem früheren Zeitpunkt zurückgerechnet werden, zum anderen besteht die Möglichkeit, aus der getrunkenen Alkoholmenge die Blutalkoholkonzentration zu einem späteren Zeitpunkt zu bestimmen.

Durch den linearen Abbau des Alkohols im Körper kann bei bekanntem Alkoholgehalt zur Zeit x die Alkoholkonzentration zum Zeitpunkt $x-y$ bestimmt werden. Diese Berechnung setzt voraus, daß die Resorptionsphase vollständig abgeschlossen ist, da sonst ein zu hoher Blutalkoholwert ermittelt wird.

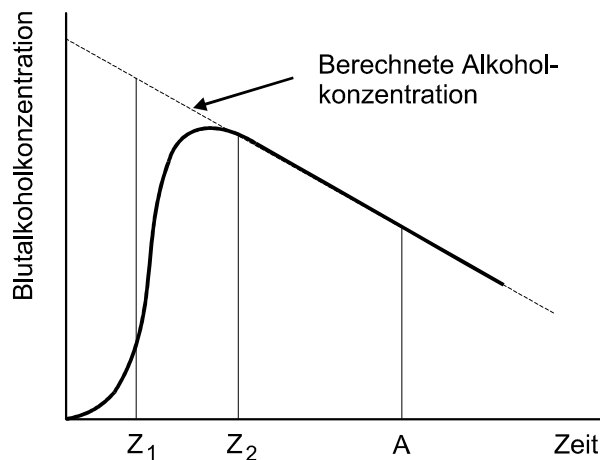


Abb. 5.3 Rückrechnung der Alkoholkonzentration bei abgeschlossener und nicht abgeschlossener Resorption

Abbildung 5.3 zeigt den Blutalkoholgehalt gegenüber der Zeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt A wird der Blutalkoholgehalt exakt bestimmt. Damit lässt sich der Alkoholgehalt bis zum Zeitpunkt Z_2 zurückrechnen. Eine Berechnung der Alkoholkonzentration zum Zeitpunkt Z_1 , bei der die Resorption noch nicht vollständig abgeschlossen ist, liefert dagegen zu hohe Blutalkoholwerte. Um diese Problematik weitgehend auszuschließen wird bei Gerichtsverhandlungen eine Resorptionszeit von 120 Minuten nach Trinkende zugrunde gelegt.

Besteht nicht die Möglichkeit, den Blutalkoholgehalt in einem relevanten Zeitraum zu bestimmen, kann die Alkoholkonzentration auch mit Hilfe der Widmark-Formel berechnet werden. Dieses Verfahren setzt jedoch einen möglichst rekonstruierbaren Trinkablauf mit bekannten Alkoholmengen voraus. In Gleichung 5-4 wird mit A die im Organismus befindliche Alkoholmenge in Gramm, mit c die Blutalkoholkonzentration in Promille, mit p das Körpergewicht in Kilogramm und mit r ein Verteilungsfaktor zwischen dem Alkoholgehalt im Organismus und dem im Blut bezeichnet [Schü83].

$$A = c \cdot p \cdot r$$

Gl. 5-4

Der Faktor r hängt hauptsächlich von der Konstitution des Probanden ab und liegt in der Regel zwischen 0,7 und 0,8.

5.3 Toxikologische Grundlagen

Im folgenden Kapitel soll aufgeführt werden, in welchen Größenverhältnis Alkohol über die Haut ausgeschieden wird. Das Ergebniss soll als Grundlage für das zu entwickelnde Alkoholmeßsystem dienen, welches den Blutalkoholgehalt über die Ausdünstungen der Haut bestimmen soll [Gras97].

5.3.1 Aufbau der menschlichen Haut

Die menschliche Haut unterliegt starken Schwankungen, insbesondere bezüglich Dicke und Gewicht. Die Unterschiede sind individuell verschieden, so daß im Weiteren nur mit groben Näherungswerten gerechnet werden kann.

Die Haut hat bei einem ausgewachsenen Menschen eine Oberfläche von etwa $1,6 \text{ m}^2$. Der Anteil an der Körpermasse beträgt etwa 8 %. Ihr durchschnittlicher Wassergehalt liegt bei etwa 49,5 %, bei alten Menschen kann dieser Wert auf 35 % absinken. Auf der

ungestörten, freien Haut wird ein durchschnittlicher Oberflächenwasserfilm mit einer Dicke von 60 μm und eine Temperatur von 32 °C angenommen, der aus wasser- und fettlöslichen Anteilen besteht. Der tägliche Wasserverlust über die Haut beträgt etwa 24 bis 48 mg/cm^2 [Leo90]. Die Durchblutungsgröße der Haut liegt bei etwa 100 ml/min m^2 . Bei einer angenommenen Hautoberfläche von 1,6 m^2 für einen ausgewachsenen Menschen sind dies 160 ml/min . Legt man die für ein Alkoholtestsystem zu vermessende Hautoberfläche von 0,5 cm^2 zugrunde, so ergibt sich eine Durchblutung in diesem Bereich von 5 $\mu\text{l}/\text{min}$.

5.3.2 Stofftransport durch die Haut

Infolge des Hautaufbaus mit der abschließenden verhornten Oberschicht (stratum corneum), bietet die Haut einen effektiven Schutz für den Körper. Die Hornschicht besteht aus plattenförmig angeordneten Hornbereichen, deren Wassergehalt sehr gering ist. Zwischen ihnen befinden sich lipoiden Strukturen, die für die Beweglichkeit der Hornschicht verantwortlich sind und die wasserabweisend wirken. Ein Stofftransport durch die Haut kann entweder durch Diffusion oder über Haarwurzelscheide, Schweiß- und Talgdrüsen stattfinden.

Die Haut läßt sich vereinfacht als eine Kombination zweier Membranen, die Epidermis (Oberhaut) und die Dermis (Lederhaut) darstellen. Nur in speziellen pharmakologischen Untersuchungen wird mit dem Mehrschichtmodell der Haut gearbeitet. Im Allgemeinen reicht eine Betrachtung der Haut als eine einzelne Membran bei der die limitierende Wirkung für die Diffusion durch die verhornte Oberschicht zustande kommt. Trotz mehrfacher Zelllagen wird das Stratum corneum als eine einzelne Schicht betrachtet. Ihre Dicke liegt zwischen 15 μm (im trockenem) bis 40 μm (im hydratisierten) Zustand. In [Gras97] ist die durch Diffusion zu erwartende Ethanolmenge über einer 0,5 cm^2 großen Hautoberfläche berechnet worden. Daher soll an dieser Stelle nur das Ergebnis vorgestellt werden. Innerhalb von 30 Sekunden diffundieren demnach bei einer Blutalkoholkonzentration von 1 Promille 2,46 ng Ethanol durch die Haut aus.

Zur Abschätzung der durch die Schweißdrüsen ausgebrachten Ethanolmenge wird ein mittlerer transdermaler Wasserverlust von 0,025 mg/min cm^2 angenommen. Unter Voraussetzung, daß der Ethanolgehalt im Schweiß gleich dem des Blutes ist, tritt innerhalb von 30 Sekunden bei einer Alkoholkonzentration von 1 Promille 4,65 ng Ethanol auf einer Fläche von 0,5 cm^2 aus [Gras97].

Damit werden auf einer Hautoberfläche von 0,5 cm^2 durch Diffusion 2,46 ng und durch Sekretion 4,65 ng Ethanol in 30 Sekunden bei einem Blutalkoholgehalt von 1 Promille ausgeschieden. Folglich stehen dem zu entwickelndem Meßgerät 7,11 ng Ethanol pro Messung zur Verfügung.

5.4 Konstruktion des Alkoholmeßsystems

Das Ziel ist die Entwicklung eines leicht handhabbaren Meßgerätes, mit dem der Blutalkoholgehalt über die Ausdünstungen der Haut innerhalb weniger Minuten bestimmt werden kann. Dabei soll die Messung auch von nicht medizinisch ausgebildeten Personen durchgeführt werden können. Da der Proband bei einer solchen Messung nicht aktiv beteiligt ist, kann das Meßergebnis nicht manipuliert werden. Die Person, welche die Messung durchführt gelangt bei diesem Meßprinzip nicht mit Körperflüssigkeiten wie Speichel oder Urin in Kontakt, wodurch die Übertragung von Krankheiten vermieden wird. Des Weiteren kann man mit einem solchen Schnelltest auch den Blutalkoholgehalt von bewußtlosen Personen überprüfen. Dies ist besonders auf Notfallstationen in Krankenhäusern von Interesse, bevor dort mit der eigentlichen Behandlung begonnen werden kann.

Eine hohe Spezifität für Alkohol erhält man durch Einsatz eines Biosensors. Hierfür bietet sich das Enzym Alkoholoxidase oder Alkoholdehydrogenase an. Bei Verwendung eines Durchflußanalysesystems kann der in das Meßgerät gelangte Alkohol leicht unter Zuhilfenahme einer Pufferlösung zum Biosensor oder zum Detektor transportiert werden. Dies setzt jedoch ein Fließsystem mit kleinem Volumen voraus, da sich ansonsten die zur Verfügung stehende Alkoholmenge zu stark mit Pufferlösung verdünnt. Abbildung 5.4 zeigt den Aufbau des Alkoholanalysesystems als Blockschaltbild. Aus einem Vorratsbehälter wird frische Pufferlösung herausgefördert und gelangt in den Alkoholaufnehmer. Dieser ist durch eine gasdurchlässige Membran verschlossen. Die Pufferlösung kann hier für eine gewisse Zeit verweilen und wird dadurch mit Alkohol angereichert [Moh95]. Danach fließt sie zum Detektor, der ihren Alkoholgehalt analysiert und ein entsprechendes Meßsignal zur Auswerteeinheit liefert. Die verbrauchte Lösung wird in einem Abfallbehälter entsorgt. Das System kann jetzt mit frischer Pufferlösung gespült werden und steht für eine neue Messung zur Verfügung [Kün89], [Lüd92].

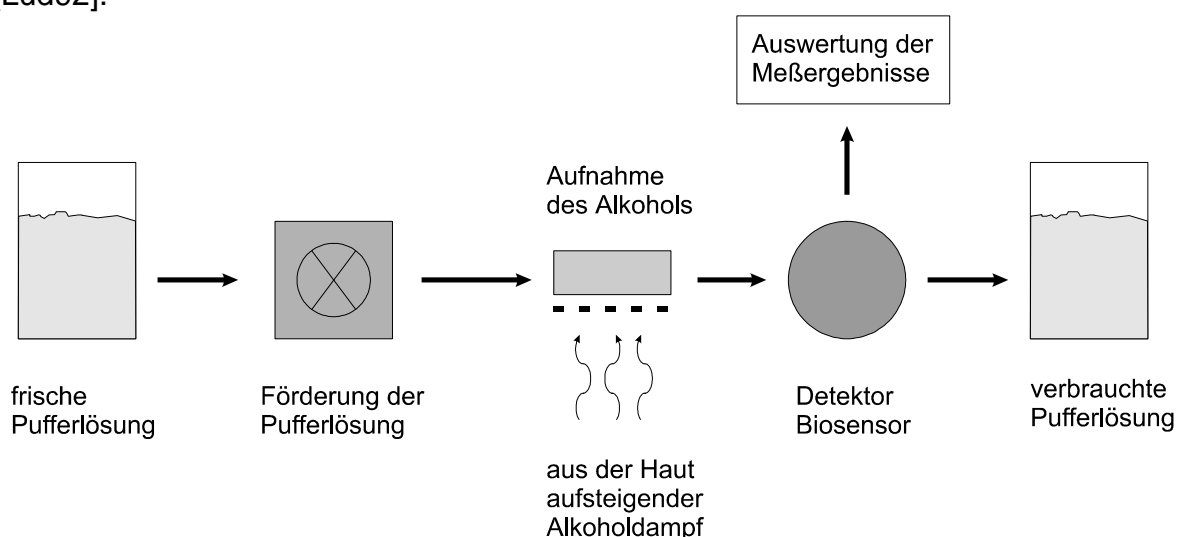


Abb. 5.4 Schematischer Aufbau eines Alkoholmeßsystems

5.4.1 Grundlage von Durchflußanalysesystemen

In der chemischen Analytik können bereits durch fortgeschrittene Analysetechniken, wie High Performance Liquid Chromatographie (HPLC), Gaschromatographie und Elektrophorese, eine Vielzahl von Stoffen in extrem niedrigen Konzentrationen erfaßt werden. Die dazu notwendigen Geräte sind jedoch meist sehr teuer, zeit- und häufig auch recht personalintensiv, so daß sie nur im Labor eingesetzt werden können [Fan93]

Mittlerweile haben sich als Ersatz für die konventionelle Batch-Analyse von flüssigen Proben zwei Durchflußanalysesysteme, CFA (continuous flow-Analyse) und FIA (Fließinjektionsanalyse), durchgesetzt. Der Grundgedanke beider Systeme liegt darin, daß die zu untersuchende Probe in einem Schlauchsystem sequentiell den gewünschten Trenn- und Konditionierungstechniken unterworfen wird. Im Anschluß werden dann die aufbereiteten Proben einem Sensor oder dem Analyseverfahren zugeführt. Durch dieses Vorgehen wird der gerätetechnische Aufwand reduziert und eine weitgehend automatisierte Behandlung der Probenserien ermöglicht [San94].

5.4.1.1 CFA (continuous flow-Analyse)

Das einfachste Durchflußsystem ist die continuous flow-Analyse. Bei diesem System wird die zu untersuchende Probe kontinuierlich durch das System gepumpt, analytisch aufbereitet und dann dem anschließenden Detektionsverfahren zugeführt. Zur Verhinderung unerwünschter Vermischung der Proben bei Serienanalysen, besteht die Möglichkeit, einzelne Proben durch Luftblasen zu trennen. Je nach verwendetem Detektortyp müssen jedoch die trennenden Luftblasen vor der Meßzelle wieder unter erheblichen Aufwand entfernt werden, um die Fließzelle nicht zu zerstören.

5.4.1.2 FIA (Fließinjektionsanalyse)

Bei der Fließinjektionsanalyse wird in ein System, das fortwährend von einem Trägerstrom durchflossen wird, die zu untersuchende Probe injiziert. Ein Problem mit trennenden Luftblasen, wie es bei der continuous flow Analyse der Fall ist, kann bei diesem System nicht auftreten, da die Proben durch den Trägerstrom voneinander getrennt sind. Während des Transportes der Probe finden an den Grenzflächen zwischen Trägerstrom und Meßprobe Vermischungen statt. Diese mit hoher Reproduzierbarkeit auftretenden Effekte werden in Kauf genommen, teilweise sogar bewußt zur Verdünnung und Vermischung von Hilfsreagentien mit der Probe eingesetzt. Einer der wesentlichsten Vorteile der FIA gegenüber der CFA liegt darin, daß nach einer Messung das System wieder mit Trägerlösung gespült und so in einen definierten Ausgangszustand versetzt wird.

5.4.2 Aufbau des Mikrofluidsystems

Für die erfolgreiche Vermarktung des zu entwickelnden Alkoholmeßsystems ist die Zuverlässigkeit der Meßwerte und die Betriebssicherheit des Geräts von ausschlaggebender Bedeutung. Dieser Forderung kann dadurch entsprochen werden, daß unmittelbar vor und nach der eigentlichen Alkoholmessung eine Test- bzw. eine Kalibrierung durchgeführt wird. Das zu entwickelnde Durchflußanalysesystem muß demzufolge nach einer Messung wieder in einen definierten Ausgangszustand versetzt werden können. Dies wird durch Einsatz der Fließinjektionsanalyse erreicht.

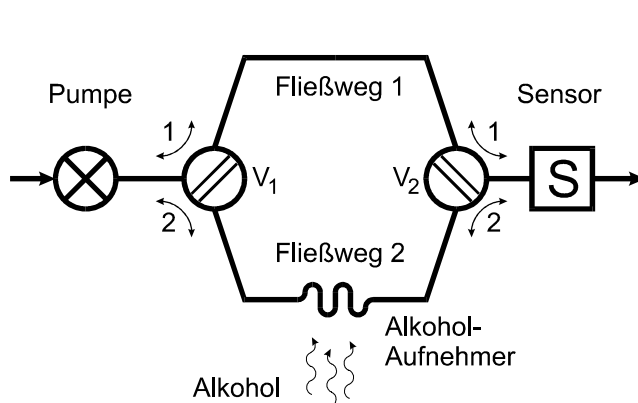


Abb. 5.5 Schematischer Aufbau der Fließinjektionsanalyse

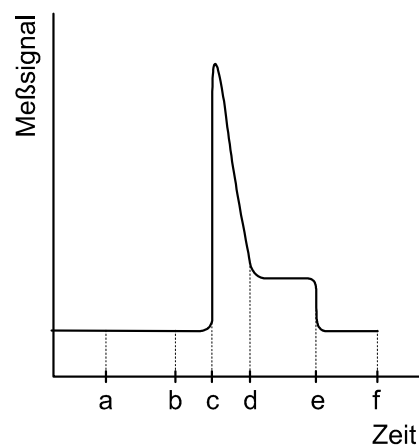


Abb. 5.6 Vollständiger Alkoholmeßzyklus

Abbildung 5.5 zeigt den schematischen Aufbau des zu entwickelnden Fließinjektionssystems. Aus einem Vorratsbehälter wird mittels einer Pumpe frische Pufferlösung zu dem Dreiwege-Ventil V_1 gefördert. Befinden sich die Ventile V_1 und V_2 in Schaltstellung 1 wird die Pufferlösung am Alkoholaufnehmer vorbei direkt zum Sensor geleitet, so daß ein Nullsignal aufgenommen werden kann. In Schaltstellung 2 fließt dagegen die Pufferlösung durch den Aufnehmer und kann so mit Alkohol angereichert werden. Für einen vollständigen Meßzyklus muß das System mit frischer Pufferlösung gespült sein und die Ventile V_1 und V_2 befinden sich in Schaltstellung 1 (Abb. 5.6a). Der Alkoholaufnehmer wird nun auf die Haut des Probanden aufgesetzt. Während einer definierten Zeitspanne wird die stehende Pufferlösung im Aufnehmer mit dem aus der Haut aufsteigenden Alkohol angereichert. In dieser Zeit gelangt weiterhin frischer Puffer über Fließweg 1 zum Sensor, so daß kein Meßsignal angezeigt wird (Abb. 5.6b). Nach Ablauf der festgelegten Diffusionszeit werden die Dreiwege-Ventile V_1 und V_2 in Schaltstellung 2 umgeschaltet. Frischer Puffer gelangt nun über Fließweg 2 zum Alkoholaufnehmer und drückt die dort befindliche, mit Alkohol angereicherte Pufferlösung zum Alkoholsensor. Bis der Alkohol vom Aufnehmer zum Sensor gelangt ist, wird weiterhin ein Nullsignal gemessen (Abb. 5.6c). Sowie der Alkohol in den Sensor gelangt ist und umgesetzt wurde, wird ein zum Alkoholgehalt proportionales Meßsignal geliefert (Abb.

5.6d). Solange sich der Aufnehmer noch auf der Haut des Probanden befindet und die Ventile in Schaltstellung 2 stehen, wird weiterhin ein Meßsignal angezeigt (Abb. 5.6e). Dieses Signal ist deutlich geringer, da die Pufferlösung nun fortwährend durch den Aufnehmer fließt und nicht über einen längeren Zeitraum mit Alkohol angereichert wird. Nach Umschalten der beiden Ventile in Schaltstellung 1 fließt nun der frische Puffer über Fließweg 1 am Aufnehmer vorbei, direkt zum Sensor, so daß wieder ein Nullsignal angezeigt wird (Abb. 5.5f). Der Aufnehmer kann nun von der Haut des Probanden heruntergenommen werden.

Da das Meßsignal in Abbildung 5.6e im Verhältnis zum eigentlichen Meßpeak (Abb. 5.6d) sehr gering ist, soll es für eine Auswertung nicht herangezogen werden. Dies hat zur Folge, daß bei den durchgeführten Messungen, gleich nach Abklingen des Meßpeaks auf Fließweg 1 umgeschaltet und dadurch ein Nullsignal angezeigt wird.

Für die mikrotechnische Umsetzung des vorgestellten Fließinjektionssystems ist in [Ro95] eine Variantenanalyse durchgeführt worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß es nicht notwendig ist, ein System mit einer Pumpe und zwei komplexen Dreiflüssenventilen aufzubauen. Die gleichen positiven Fließeigenschaften können entsprechend Abbildung 5.7 auch mit zwei Pumpen erreicht werden. Bei einer späteren Serienfertigung sollen auf einem Substrat mehrere Hundert Analysesysteme gleichzeitig hergestellt werden. Dabei können problemlos zwei

identische Mikropumpen (Kapitel 4.3) zu einem System zusammengefaßt werden, während es ungleich aufwendiger ist mit den gleichen Prozessen eine Pumpe und zwei Dreiflüssenventile zu fertigen. Mit Pumpe P_1 wird für das Nullsignal frische Pufferlösung am Aufnehmer vorbei direkt zum Sensor gefördert (Fließweg 1). Dadurch, daß die Rückschlagventile in Pumpe P_2 sperren, kann keine Pufferlösung aus Fließweg 2 gefördert werden. An der Kreuzungsstelle B kann der Puffer nur weiter zum Alkoholsensor fließen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die im Fließweg 2 stehende Pufferlösung auf Grund der Rückschlagventile in Pumpe P_2 nicht verdrängt werden kann. Im umgekehrten Fall kann bei Betrieb von Pumpe P_2 aus den gleichen Gründen keine Pufferlösung aus Fließweg 1 gefördert werden.

Der Alkoholsensor besteht im einzelnen aus einem Bioreaktor in dem sich das Enzym Alkoholoxidase befindet und der für eine amperometrische Messung mit zwei Elektroden versehenen Detektorzelle.

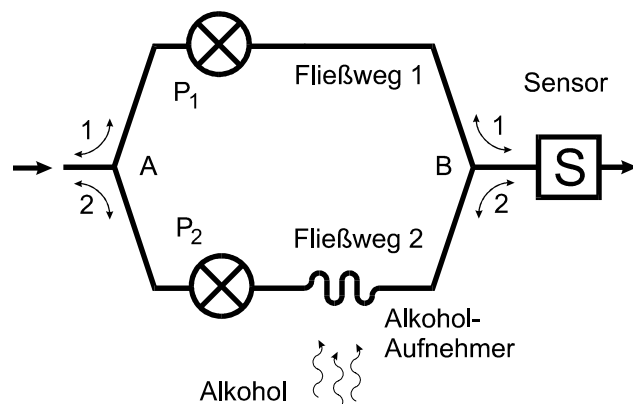


Abb. 5.7 Blockschaftbild eines für den praktischen Einsatz optimierten Fließinjektionssystems

Abbildung 5.8 zeigt schematisch den vollständigen Alkoholtester im Gehäuse. Seine Größe soll etwa der eines Stiftes entsprechen. Das Meßgerät selber besteht aus drei Einzelteilen. Dem Gehäusehinterteil mit Auswertelektronik, Meßsignalanzeige und Stromversorgung, dem Gehäusevorderteil mit einem Vorratstank für frische und verbrauchte Pufferlösung und dem Mikroanalysesystem, sowie dem Systemkopf, der aus dem Bioreaktor und dem Alkoholaufnehmer besteht. Die Dreiteilung des Alkoholtesters ist auf eine optimale Betriebswartung zurückzuführen [Ro97].

Der Systemkopf wird für jede Messung gewechselt. Dadurch wird sichergestellt, daß keine Krankheiten durch Berührung von einem Probanden auf einen anderen übertragen werden können. Des weiteren wird durch diese Maßnahme garantiert, daß für die Messung eines jeden Probanden ein Bioreaktor mit frischem, unverbrauchten Enzym verwendet wird. Da dieser Geräteteil nur einmal verwendet wird, muß er preiswert und leicht am Meßsystem auszutauschen sein. Dies kann beispielsweise durch eine einfach zu lösende Schnappverbindung aus Kunststoff erreicht werden. Sowohl der Bioreaktor, als auch der Aufnehmer können bei einer Massenproduktion im Spritzgußverfahren hergestellt werden. Für Kleinserien, während der Testphase, ist unter Berücksichtigung der gerätetechnischen Gegebenheiten am Institut für Mikrotechnik der Systemkopf aus Silizium gefertigt worden.

Das Gehäusevorderteil beinhaltet das eigentliche Analysesystem sowie einen Vorratstank für frische und verbrauchte Pufferlösung. Die Tankgröße entspricht in etwa der einer Tintenpatrone und sollte für ca. 50 Messungen reichen. Der Tank ist mit einer Glas-kugel verschlossen, die bei Einsetzen der Patrone durch einen Hohlhorn nach innen gedrückt wird. Durch die selbstansaugenden Mikropumpen wird die Pufferlösung aus der Patrone in das Fließsystem gefördert. Ein Kapillarsystem sorgt für die notwendige Luftzufuhr, um dem durch Verbrauch der Pufferlösung entstehenden Unterdruck im Tank entgegen zu wirken. Das aus den beiden Mikropumpen und dem Detektor bestehende Mikroanalysesystem gehört nicht zu den Verschleißteilen, muß jedoch, bei Störung oder unter Umständen bei einer Systemwartung, leicht auswechselbar sein.

Im Hinterteil des Gehäuses befindet sich die Stromversorgung des Meßsystems in Form einer Batterie. Ihre Kapazität sollte so groß sein, daß mit ihr in Analogie zur Tankgröße ca. 50 Messungen durchgeführt werden können. Durch Drehen des Gehäusevorder- und -hinterteils läßt sich das Alkoholtestgerät öffnen, so daß sowohl die Batterie als auch die Patrone mit Pufferlösung leicht gewechselt werden können. Ebenfalls befindet sich die Meß- und Auswertelektronik mit einem LCD-Display im Gehäusehinterteil.

Zwischen beiden Gehäuseteilen gibt es nur eine verdrehgesicherte, elektrische Schnittstelle um sowohl die Mikropumpen anzusteuern, als auch das Meßsignal vom Detektor auswerten zu können. Zwischen Systemkopf und Gehäusevorderteil existiert dagegen eine fluidische Schnittstelle.

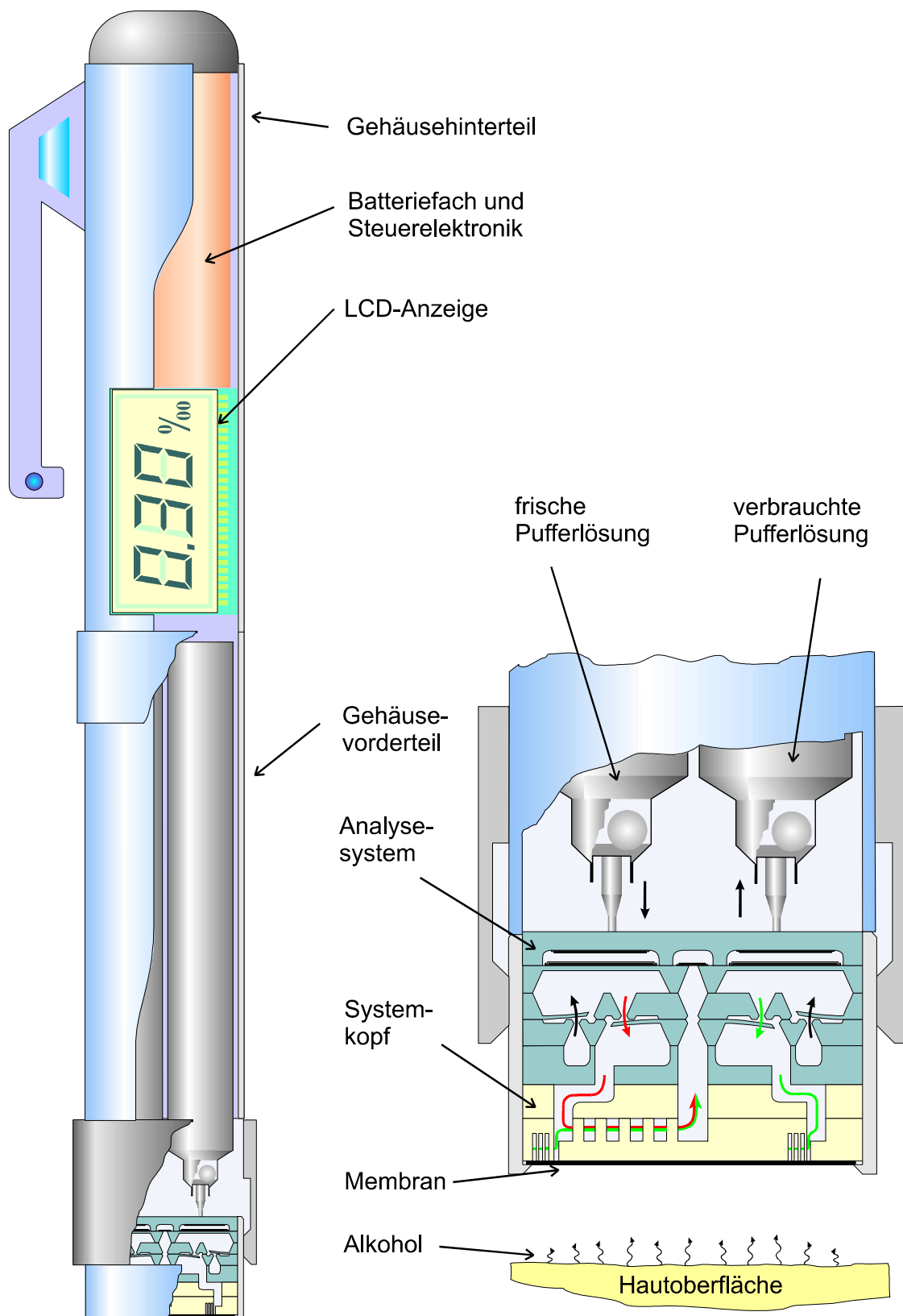


Abb. 5.8 Schematischer Aufbau des Alkoholtestsystems

6. Mikrotechnische Realisierung des Alkoholschnelltesters

Durch Kombination von Bausteinen aus Biosensorik, Mikrotechnik und Mikroelektronik wird ein Alkoholmeßsystem entwickelt, mit dem der Blutalkoholgehalt über die Hautoberfläche bestimmt werden kann. Dieses stiftgroße Meßsystem soll dazu beitragen, daß bereits während einer Verkehrskontrolle, die für eine Blutprobe in Frage kommenden Alkoholsünder sicher herausgefiltert werden können. Gegenüber der herkömmlichen Methode, den Blutalkoholgehalt über die Atemluft zu bestimmen, bietet dieses neu entwickelte Verfahren den Vorteil, daß der Proband am Meßvorgang nicht selbst aktiv beteiligt ist. Somit besteht weder die Möglichkeit der Manipulation der Messung, noch die Gefahr der Krankheitsübertragung durch Speichelreste am Meßgerät.

Abbildung 6.1 zeigt den schematischen Aufbau des Alkoholmeßsystems, während die einzelnen Komponenten in Abbildung 6.2 mikrotechnisch realisiert und über Kapillaren miteinander verbunden sind. Durch die strikte Teilung in die Funktionsblöcke Fließdiffusionszelle, Bioreaktor und Detektor kann der Einfluß von unterschiedlichen Geometrien der einzelnen Komponenten untersucht und optimiert werden, bevor das gesamte Alkoholmeßsystem monolithisch hergestellt wird.

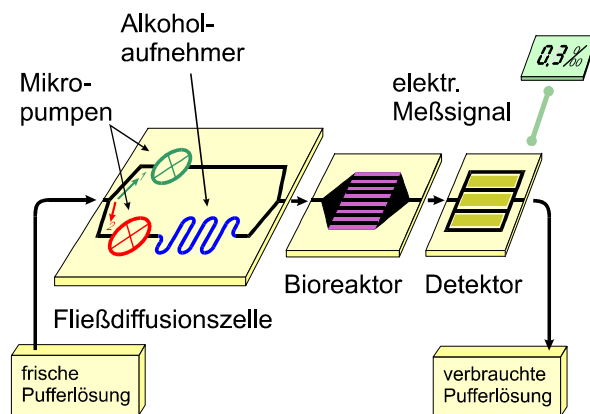


Abb. 6.1 Schemazeichnung des Alkoholmeßsystems

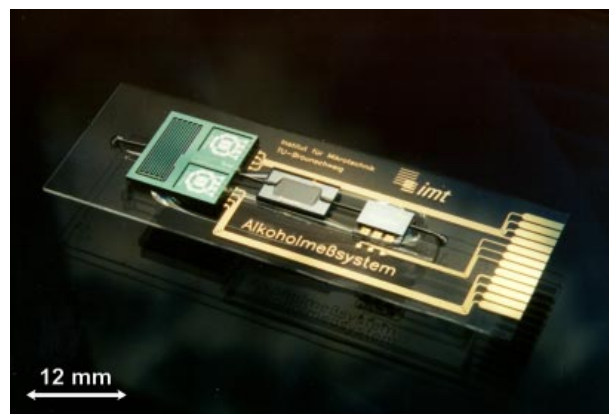


Abb. 6.2 Foto des mikrotechnisch realisierten Alkoholmeßsystems

Aus einem Vorratsbehälter wird über zwei Mikropumpen (Kapitel 4.3) frische Pufferlösung durch die Fließdiffusionszelle gepumpt. Hierbei kann der Puffer entweder direkt zum Bioreaktor (als späteres Nullsignal), oder zuvor durch den Alkoholaufnehmer geleitet werden. Schon kurze Zeit nach Genuß eines alkoholhaltigen Getränks werden über die Haut geringe Alkoholmengen ausgesondert, die über den Aufnehmer in die Fließzelle gelangen können.

Im 3 mm x 5 mm großen Bioreaktor, der durch seine Säulenstruktur eine Oberfläche von über 120 mm² hat, befindet sich das Enzym. Für den Nachweis von Alkohol bietet

sich das Enzym Alkoholoxidase an, mit ihm werden Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff zu ihren Aldehyden und Wasserstoffperoxid oxidiert.

In der Detektorzelle wird dann der Alkoholgehalt indirekt über das gebildete Wasserstoffperoxid nachgewiesen, das bei einer amperometrischen Messung an der Anode zu Sauerstoff oxidiert. Aus der Größe des fließenden Stroms läßt sich der Alkoholgehalt bestimmen.

6.1 Aufbau des Detektors

Die Wirkungsweise sowie der elektrische Aufbau des Detektors entsprechen weitgehend dem im Kapitel 4.4.3.5 beschriebenen Alkoholsensor. Der grundlegende Unterschied besteht jedoch darin, daß der Detektor hier frei von Enzym ist. Die biochemische Reaktion, dessen Endprodukt eine zum Alkoholgehalt proportionale Wasserstoffperoxid-Menge ist, läuft vollständig im Bioreaktor ab und kann dort optimiert werden. Der Detektor kann damit unabhängig von der Biochemie überprüft und für die eingesetzte Puffermenge ausgelegt werden [Mat97].

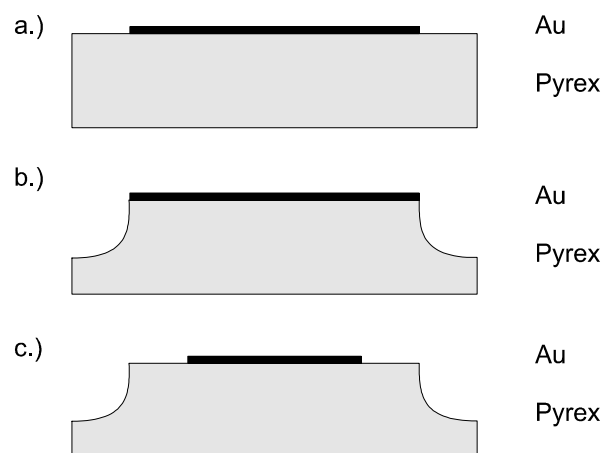
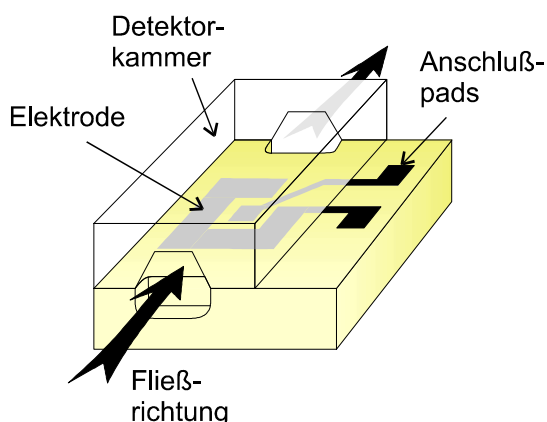


Abb. 6.3 Schematischer Aufbau des Detektors

Abb. 6.4 Prozeßschritte zur Detektorfertigung

Abbildung 6.3 zeigt den schematischen Aufbau des Detektors, während die zur Herstellung notwendigen Prozeßschritte in Abbildung 6.4 dargestellt sind. Auf ein 500 µm dickes Pyrexsubstrat wird eine 300 µm dicke Goldschicht aufgesputtert, mit Fotolack maskiert und anschließend strukturiert (Abb. 6.4a). Durch einen mehrstündigen Ätzschritt wird in das Glas eine Vertiefung für die später hier zu befestigenden Kapillaren geätzt (Abb. 6.4b). Im Anschluß wird auf die verbleibende Goldschicht erneut Fotolack aufgeschleudert und strukturiert. Durch den nun folgenden Ätzschritt werden in die bis jetzt nur als Maskierung genutzte Goldschicht die Elektroden strukturiert (Abb. 6.4c). Als Oberteil des Detektors wird ein 360 µm dickes Siliziumsubstrat verwendet, in welches ein Fließkanal geätzt wurde. Während des KOH-Ätzens wird eine 100 nm dicke Nitridschicht zur Maskierung des Siliziums verwendet. Nach gründlicher Reinigung werden das Glas- und das Siliziumsubstrat anodisch gebondet (Kapitel 2.8.1).

Bei der im Detektor stattfindenden elektrochemischen Reaktion oxidiert Wasserstoffperoxid an der Goldelektrode.



Die dabei vom Wasserstoffperoxid auf die Elektrode übertragenen Elektronen werden als Strom gemessen. Das dazu an der Arbeitselektrode angelegte Potential sollte zwischen 400 mV und 1 V liegen (Kapitel 4.4.3.6). Der verwendete Detektor hat ein Kammer-volumen von 1,5 ml, die Fläche der eingesetzten Arbeitselektrode beträgt 0,2 mm², die der Gegenelektrode 3,2 mm².

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Detektors wird durch ihn Pufferlösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 40 µl/min geleitet. Bereits nach kurzer Zeit stellt sich ein konstanter Ruhestrom von etwa 15 nA ein. Direkt vor dem Detektor wird im Abstand von einer Minute eine 1 promillige Wasserstoffperoxidlösung eingespritzt. Das Injektionsvolumen beträgt jedesmal 1 µl. Abbildung 6.5 zeigt das resultierende Meßergebnis. Etwa 8 Sekunden nachdem der Wasserstoffperoxid eingespritzt wurde erreicht er die Elektroden in der Detektorkammer, so daß ein Strom von 250 nA fließt. Nach etwa 50 Sekunden ist das Wasserstoffperoxid vollständig aus der Kammer herausgespült worden, wodurch wieder ein Ruhestrom von 15 nA gemessen wird.

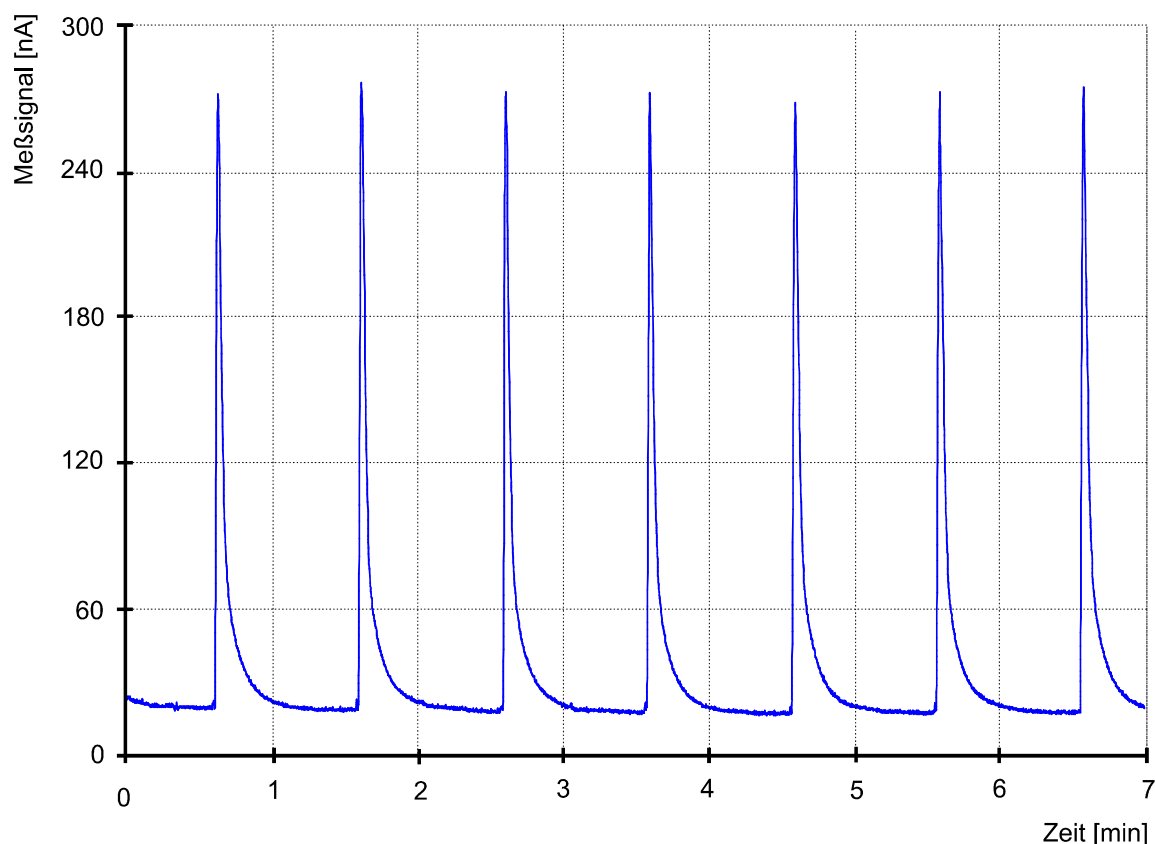


Abb. 6.5 Zur Überprüfung des Detektors wurde 7 mal hintereinander eine 1 promillige Wasserstoffperoxidlösung im Abstand von einer Minute injiziert

6.2 Wirkungsweise des Bioreaktors

In biologischen Systemen übernehmen Enzyme die Rolle spezifischer Katalysatoren für chemische Umsetzungen des jeweiligen Enzymsubstrates. Ihre Aktivität ist dabei unter anderem von einer intakten dreidimensionalen Struktur sowie einem freien Zugang des Substrates zu seiner Bindungsstelle abhängig. Da die Struktur eines Enzyms von nicht-kovalenten Bindungen innerhalb des Proteins bestimmt wird, läßt sie sich durch äußere Einflüsse verändern und damit das Protein inaktivieren. Relevant können hier schon Temperaturen von über 40 °C, extreme pH-Werte oder hohe Salzkonzentrationen sein. Aufgrund der Spezifität der Wechselwirkungen finden Enzyme Anwendung für die quantitative Bestimmung von Substraten, Cosubstraten und indirekt auch von Hemmstoffen [Büt98a], [Schel97], [Abe97].

6.2.1 Bestimmung von Enzymsubstraten

Enzyme katalysieren im einfachsten Fall die chemische Umsetzung eines Substrates S zu einem Produkt P (Gl. 6-2). Dieser Zusammenhang wird durch das Michaelis-Menten-Modell beschrieben. Im aktiven Zentrum des Enzyms E bilden sich zwischen den funktionellen Gruppen des Substrates und des Enzyms spezifische Wechselwirkungen aus, die zu einem Enzym-Substrat-Komplex ES führen. Der Zerfall dieses Komplexes kann zur Produktbildung führen. Die erste Teilreaktion des Substrates mit dem Enzym wird als Gleichgewichtsreaktion betrachtet. Die Produktbildung, die zweite Teilreaktion, ist dagegen eine irreversible Reaktion, die die Geschwindigkeit v der Gesamtreaktion bestimmt, wobei mit k die Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird (Gl. 6-3).



$$v = k[ES] \quad \text{Gl. 6-3}$$

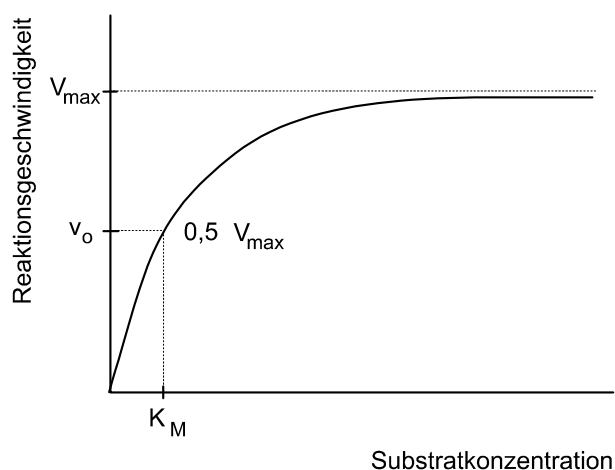


Abb. 6.6 Einfluß der Substratkonzentration auf die Geschwindigkeit der enzymkatalysierten Reaktion

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit V_{max} wird erreicht, wenn die Konzentration $[S]$ des Enzymsubstrates so hoch ist, daß alles verfügbare Enzym $[E_0]$ in Enzym-Substrat-Komplexen vorliegt. In Abbildung 6.6 wird mit K_m die Michaelis-Menten-Konstante bezeichnet. Sie ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten der in Gleichung 6-2 dargestellten Teilreaktion. Da sie die Konzentration darstellt, bei der die Umsatzgeschwindigkeit des Substrates seinen halbmaximalen Wert erreicht, ist sie ein Maß für die Affinität des Substrates zum

Enzym. Gleichung 6-5 ist zu entnehmen, daß bei niedrigen Substratkonzentrationen ($[S] \ll K_m$) der Reaktionsumsatz der Substratkonzentration direkt proportional ist. Damit besteht eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Enzymsubstraten [Büt98a], [Bil97].

$$V_{max} = k[E_0] \quad \text{Gl. 6-4}$$

$$v = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad \text{Gl. 6-5}$$

In der Analytik haben Enzyme aus der Gruppe der Oxidoreduktasen die größte Bedeutung erlangt. Es handelt sich hierbei um Enzyme, die die Oxidation bzw. die Reduktion des Enzymsubstrates katalysieren. An der chemischen Reaktion ist damit ein geeigneter Redoxpartner als Cosubstrat beteiligt. In der Regel erfolgt die Ermittlung des Reaktionsumsatzes über dieses Cosubstrat. Bei kommerziell verfügbaren Enzymtests hat sich die Verwendung vor allen von Dehydrogenasen etabliert, da das dort benötigte Cosubstrat, Nikotinadenindinukleotid (NAD) in seiner reduzierten Form (NADH) photometrisch aktiv ist.



Da bei Einsatz von Dehydrogenasen das Cosubstrat der Probe zugesetzt werden muß, hat sich in der Enzymsensorik ihr Einsatz nicht durchgesetzt. Dort wird vielmehr mit Oxidasen gearbeitet, da der als Cosubstrat benötigte Sauerstoff in den meisten der zu untersuchenden Proben in ausreichender Konzentration vorhanden ist.



Die Detektion erfolgt in diesem Fall elektrochemisch, entweder über die Sauerstoffbestimmung mit Hilfe der klassischen Clark-Sauerstoffelektrode oder über Bestimmung des sich bildenden Wasserstoffperoxids (Kapitel 6.1).

6.2.2 Herstellung des Bioreaktors

Die Immobilisierung des Enzyms bringt seine räumliche Fixierung mit sich. Dies bedeutet, daß die enzymatische Reaktion nicht homogen in der Probenlösung abläuft, sondern daß es sich um heterogen katalysierte Reaktionen handelt. Damit gewinnt die Transportgeschwindigkeit des Substrates zum Enzym an Bedeutung. Durch Einsatz von Membranen mit geringer Porenweite oder durch entsprechende Auslegung des Fließsystems kann die Transportgeschwindigkeit soweit heruntergesetzt werden, daß sie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion wird. Solche Systeme werden als diffusionskontrolliert bezeichnet. Im Gegensatz dazu stehen die kinetisch kontrollierten Systeme, bei denen die Enzymreaktion die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt.

Im Bioreaktor soll in einem kleinen Volumen eine große Menge Enzym immobilisiert werden. Dies wird dadurch erreicht, daß der Reaktor eine möglichst große Oberfläche bekommt, an der sich viel Enzym anlagern kann. Somit handelt es sich nicht um ein kinetisch kontrolliertes, sondern um ein von geringen Schwankungen der Enzymaktivität unbeeinflusstes und damit robustes System.

Für die mikrotechnische Realisierung bietet sich die Trockenätztechnik (Kapitel 2.6) an. Hiermit kann entsprechend Abbildung 6.7 und 6.8 eine Säulenstruktur in das 360 µm dicke Siliziumsubstrat geätzt werden. Die Oberfläche des 3 mm x 5 mm großen Bioreaktors wird damit auf über 120 mm² vergrößert. Der Reaktor wird mit einem 500 µm dickem Pyrexsubstrat nach oben hin verschlossen.

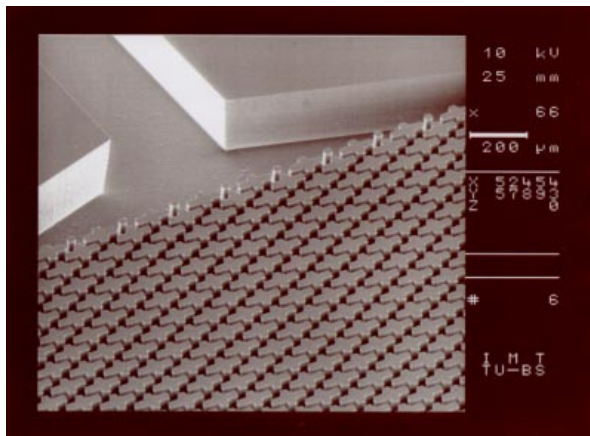


Abb. 6.7 Bioreaktor mit Säulenstruktur zur Vergrößerung der Oberfläche

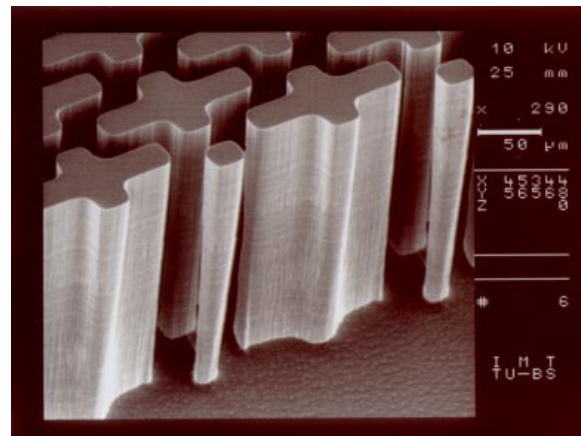


Abb. 6.8 Die Säulen sind 25 µm dick und haben eine Höhe von 250 µm

Bevor der Bioreaktor immobilisiert werden kann, müssen an der Siliziumoberfläche freie Amino-Gruppen ($-NH_2$) erzeugt werden. Dieser Schritt wird als Silanisierung bezeichnet. Hierbei wird der Reaktor über Nacht mit einer 10 %igen Lösung von Amino-propyltriethoxysilan (APTS) in 0,1 M Phosphatpuffer pH 7,5 durchspült. Im nächsten Schritt werden als Vernetzungsmittel 8 mg Rinderserum Albumin (bovine serum albumin, BSA, Fraktion V) abgewogen und in 2 ml 0,1 M Phosphatpuffer pH 7,5 gelöst. Hierzu werden noch 35 µl 2,5 %ige Glutaraldehyd-Lösung und 12 µl Alkoholoxidase hinzugegeben. Mit dieser Lösung wird der Reaktor für 2 Stunden durchspült, bevor er einsatzbereit ist.

Für den Test des Bioreaktors ist ein Fließsystem, bestehen aus einer Injektionsstelle, dem Reaktor und dem in Kapitel 6.1 beschriebenen Detektor aufgebaut worden. Das System wurde durchgehend mit Pufferlösung bei einer Fließgeschwindigkeit von 50 µl/min gespült. In Abständen von 20 Sekunden sind mit einer Spritze 5 mal hintereinander 1 µl einer 1 promilligen Alkohollösung vor den Bioreaktor in das Fließsystem injiziert worden. Abbildung 6.9 zeigt die Meßsignale am Detektor.

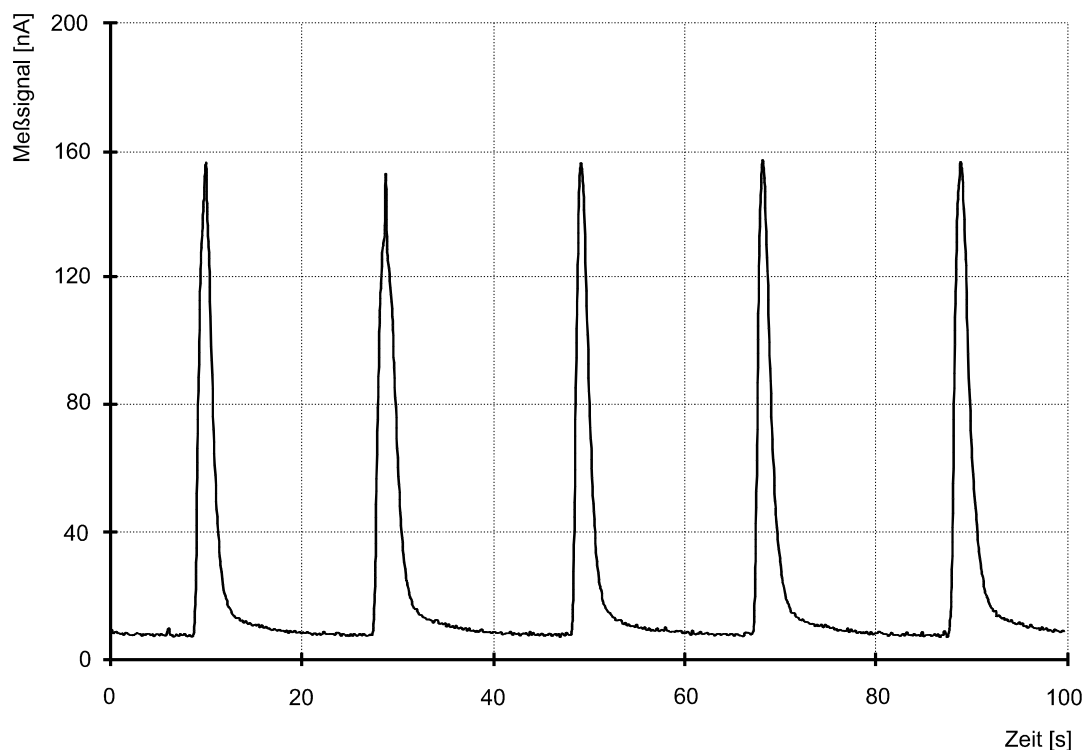


Abb. 6.9 Eine 1 promillige Alkohollösung wird fünfmal in das Fließsystem injiziert

6.3 Alkoholmessung auf der Haut

Als optimale Fließgeschwindigkeit hat sich für das System ein Durchfluß von etwa 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ herausgestellt. Dabei tritt über den Bioreaktor als größtem Widerstand ein Druckabfall von 17 mbar auf. Der Alkoholaufnehmer hat eine Oberfläche von ca. 15 mm^2 und ein Volumen von 3 ml. Als Diffusionsmembran wird von der Firma *Millipore* eine Polytetrafluorethylen-Membran mit einer Porengröße von 0,2 μm verwendet (Typ FGLP01300).

Für die durchgeführte Messung hat eine 75 kg schwere, männliche Testperson zwei Gläser Sekt zu je 0,1 Liter getrunken. Dies entspricht bei normaler Konstitution nach Gleichung 5-4 einem ungefähren Blutalkoholgehalt von 0,3 Promille. Da der Alkohol sehr schnell eingenommen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die Resorptionszeit deutlich kürzer als unter normalen Umständen ausfällt. Nach 20 Minuten wurde der Alkoholaufnehmer für 60 Sekunden auf den Handballen der Testperson aufgesetzt, so daß sich die im Aufnehmer befindliche Pufferlösung mit Alkohol anreichert. Durch Umschalten des Fließsystems erreicht die mit Alkohol angereicherte Pufferlösung nach etwa 20 Sekunden den Bioreaktor. Dort entsteht durch die enzymatische Reaktion eine dem Alkoholgehalt proportionale Wasserstoffperoxid-Menge, die im Detektor entsprechend Abbildung 6.10 einen 320 nA großen Peak erzeugt. Nach etwa 4 Minuten hat das System wieder seinen Grundzustand erreicht, so daß nur noch ein Ruhestrom von etwa 45 nA fließt.

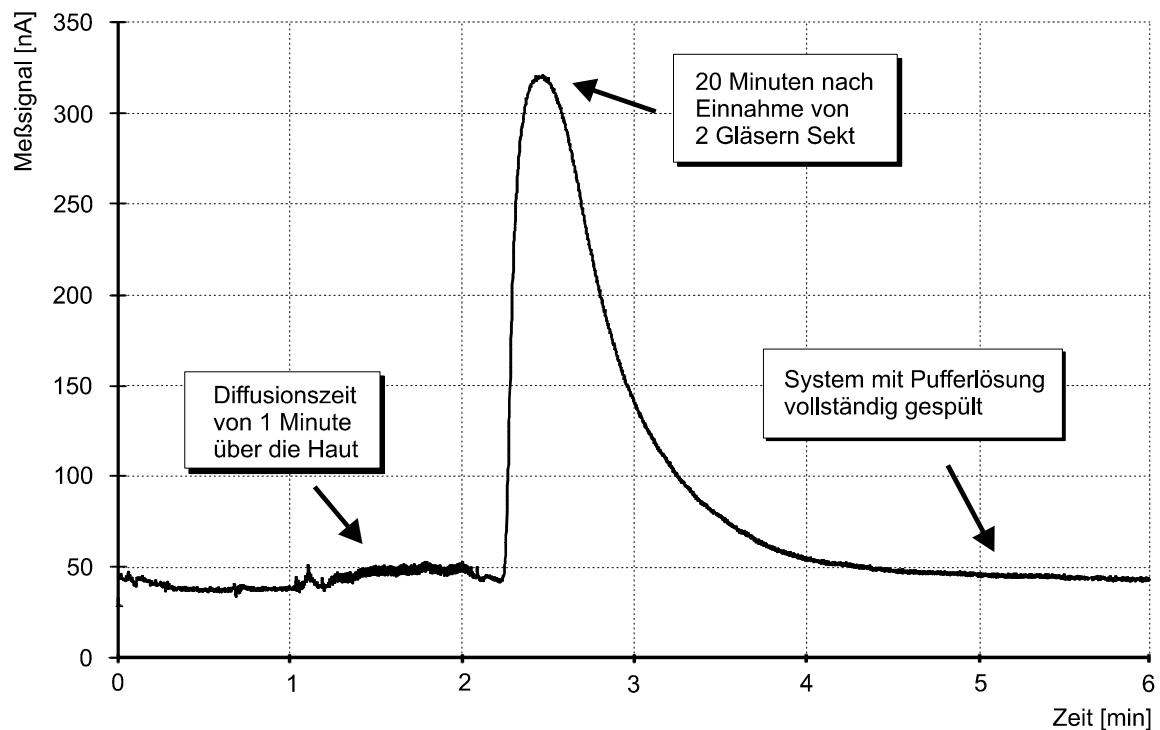


Abb. 6.10 Messung des Blutalkoholgehaltes über die Hautoberfläche (Ergebnis 20 Minuten nach Einnahme von 2 Gläsern Sekt)

Abbildung 6.11 zeigt das Meßergebnis, das im Anschluß mit demselben Alkoholttestsystem unter den gleichen Bedingungen bei einer Person durchgeführt wurde, die keinen Alkohol zu sich genommen hatte.

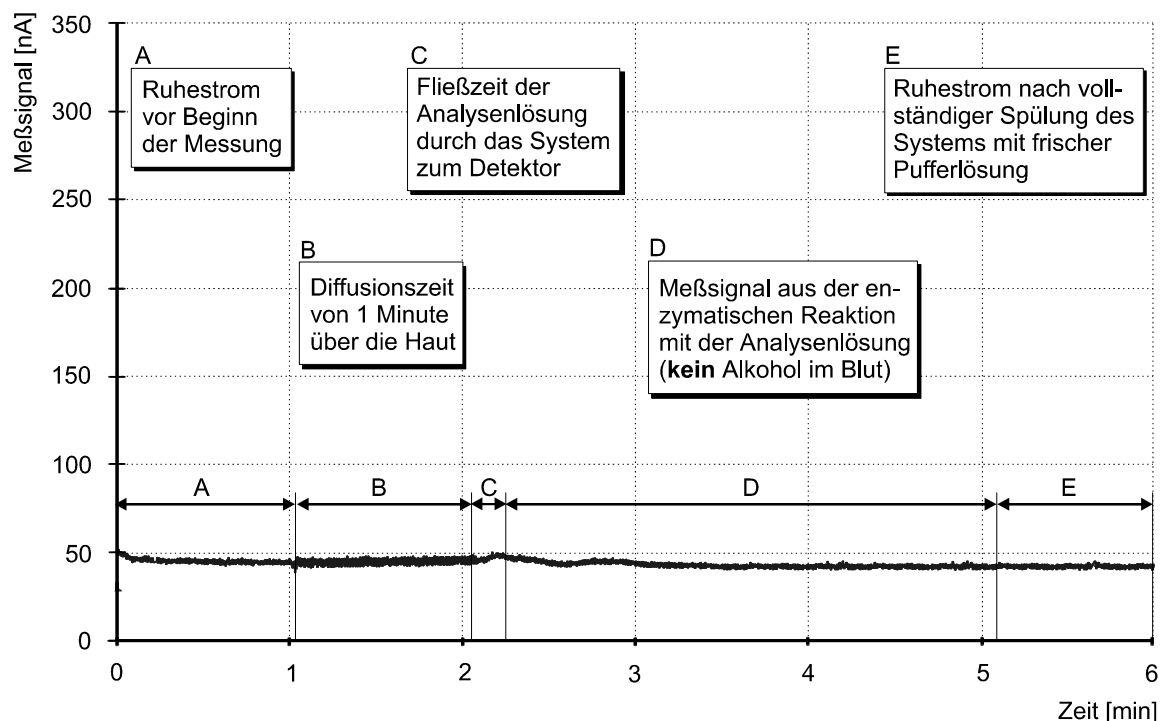


Abb. 6.11 Die Testperson hatte zuvor keinen Alkohol zu sich genommen

6.4 Bewertung der Meßergebnisse

Die Meßkurven in Abbildung 6.10 und 6.11 zeigen, daß mit einem mikrotechnischen Analysesystem ein zum Blutalkoholgehalt proportionales Meßsignal über die Hautoberfläche aufgenommen werden kann. Die gemessene Signalgröße bei einem Blutalkoholgehalt von etwa 0,3 Promille liegt mit 300 nA deutlich über dem Signalrauschen von etwa 15 nA. Daher kann davon ausgegangen werden, daß sich mit dem vorgestellten System Alkoholkonzentrationen ab 0,1 Promille sicher detektieren lassen. Somit ist die Grundlage für die Herstellung eines Alkoholmeßsystems gegeben, den Blutalkoholgehalt bei Verkehrskontrollen über Hautausdünstung zu bestimmen.

Auf der biochemischen Seite, muß vor einem praktischen Feldversuch die Langzeitstabilität des eingesetzten Enzyms näher untersucht werden. Die Lagerstabilität der Biosensoren ist stark vom jeweiligen Immobilisierungsverfahren abhängig [Mit94], [Bou95]. Die dazu in der Literatur gefundenen Angaben schwanken von wenigen Stunden bis zu sieben Monaten. Allerdings ist zu erwarten, daß die Stabilität vieler Sensoren durch Zusatz von Zuckern oder speziellen Polymeren deutlich verbessert werden kann [Gib92].

Nach Abschluß dieser Untersuchungen kann empirisch eine Kalibrierkurve zwischen Meßsignalgröße und tatsächlichem Blutalkoholgehalt aufgestellt werden. Dazu sind insbesondere Untersuchungen mit Personen unterschiedlicher Hauttypen notwendig. Des weiteren muß der exakte Einfluß von Streß, von Temperaturschwankungen und von erhöhter Schweißbildung auf das Meßsignal untersucht werden.

Die bislang durchgeführten Untersuchungen fanden ausschließlich unter Laborbedingungen statt. Sämtliche Störeinflüsse, sowohl elektrischer, als auch chemischer Natur konnten somit nahezu vollständig vermieden werden.

In der Praxis zeigte sich, daß die Meßsignale stark vom eingesetzten Immobilisierungsverfahren abhingen. Schon eine um 15 Prozent erhöhte Zugabe von Rinderseum (Kapitel 6.2.2) führte zum Verstopfen der Bioreaktoren. Bei zu geringem Einsatz von Vernetzungsmittel wurde ein Teil des Enzyms nach ca. 5 bis 10 Messungen aus dem Reaktor herausgespült, so daß die dann folgenden Messungen ein nur etwa halb so großes Meßsignal lieferten. Um Probleme mit der Lagerstabilität der Bioreaktoren zu vermeiden, wurden die Messungen unmittelbar nach der Immobilisierung durchgeführt. Reaktoren, die mehrere Wochen alt waren, lieferten dagegen nur noch etwa 30 Prozent der Signalhöhe eines frischen Bioreaktors.

6.5 Monolithisch hergestellter Alkoholschnelltester

In der chemischen Sensorik wird je nach Komplexität eines Systems zwischen Einzelsensoren, miniaturisierten Sensoren, Multisensorsystemen und Mikroanalysesystemen unterschieden. Das Ziel einer möglichst komplexen Miniaturisierung wird insbesondere bei den beiden letztgenannten Gruppen durch die Mittel der Mikrofluidik erreicht. Dabei werden unter Mikrofließsystemen derartige Systeme verstanden, in denen Flüssigkeiten oder Gase fließen und die mit Hilfe der Mikrotechniken aufgebaut sind. Der Durchfluß in diesen Systemen liegt zwischen einigen Nanolitern bis hin zu mehreren Millilitern pro Minute. Für den Fluidtransport werden vorzugsweise Fließkanäle verwendet, die in das Basissubstrat strukturiert werden.

Mikroanalysesysteme werden allgemein auch als μ TAS (Mico **T**otal **A**nalysis **S**ystem) bezeichnet. Diese beinhalten die drei Teilbereiche Probenvorbereitung, mikrofluidisches Schaltwerk (Ventile, Pumpen) und Einzelsensoren. Gelangt eine Probe in ein solches System, wird sie vollständig aufbereitet und analysiert, als Analyseergebnis erhält man meist ein elektrisches Meßsignal [Mül98].

Vereinigt man bei dem bisher beschriebenen Alkoholtestsystem die drei Einzelelemente Fließdiffusionszelle, Bioreaktor und Detektor (Abbildung 6.1) zu einem einzigen System, so erhält man ein vollständiges Mikroanalysesystem. Abbildung 6.12 zeigt das entsprechend modifizierte Fließschema, während in Abbildung 6.13 der schematische Aufbau dargestellt ist.

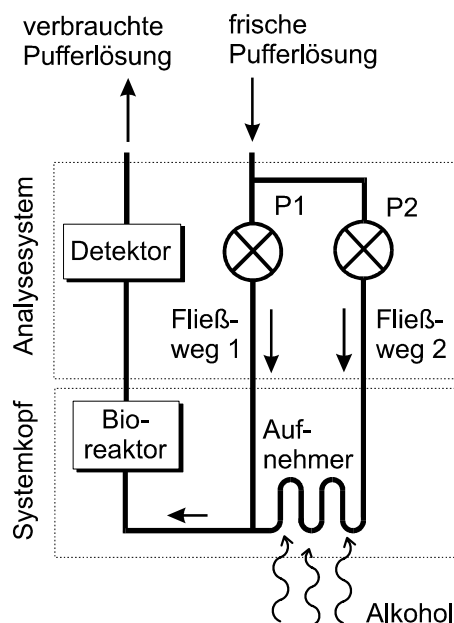


Abb. 6.12 Fließschema des Mikrosystems

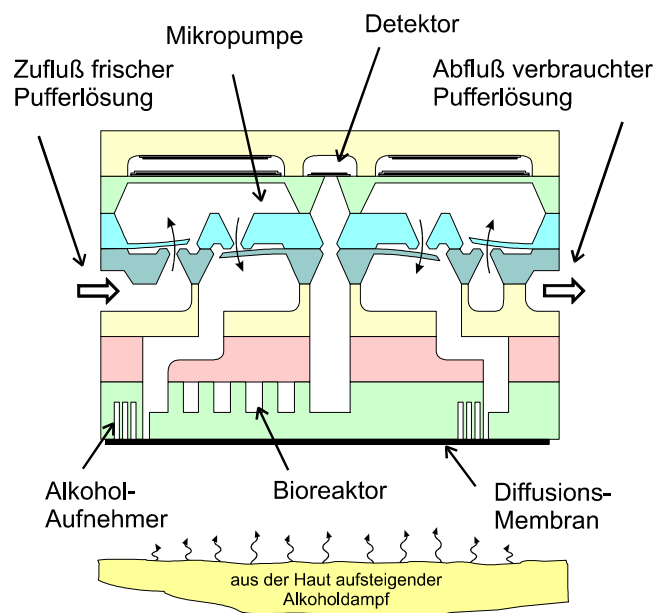


Abb. 6.13 Schematischer Aufbau eines Mikrosystems (μ TAS) zur Blutalkoholbestimmung

Entsprechend Abbildung 5.8 kann über die Mikropumpen P1 und P2 aus einer Vorratspatrone frische Pufferlösung in das Analysessystem gefördert werden. Geschieht dies mit Hilfe der Pumpe P1, so gelangt der Puffer direkt zum Bioreaktor ohne zuvor durch den Alkoholaufnehmer zu fließen. Wird dagegen die Pufferlösung mit Pumpe P2 entlang Fließweg 2 gefördert, so kann sie im Aufnehmer mit Alkohol angereichert werden (Kapitel 5.4.2). Im Detektor wird der Alkoholgehalt der Analysenlösung bestimmt, bevor der verbrauchte Puffer in einer zweiten Patrone entsorgt wird.

Abbildung 6.13 zeigt einen Schnitt durch das Mikroanalysesystem. Zur Förderung der Pufferlösung werden zwei elektrostatische Pumpen (Kapitel 4.3.1) eingesetzt. Sie bestehen aus drei strukturierten und aneinander gebondeten 360 µm dicken Siliziumsubstraten. Die Gegenelektrode des Aktors befindet sich auf dem darüber anodisch gebondeten Pyrexsubstrat, in das ebenfalls die Detektorkammer strukturiert wurde. Die Fließkanäle zur Verbindung der Einzelkomponenten werden isotrop in das unter die Pumpe gebondete Pyrexsubstrat geätzt. Entsprechend Kapitel 5.4.2 soll der Systemkopf, bestehend aus dem Bioreaktor und dem Aufnehmer für jede Messung gewechselt werden können. Daher wird der Systemkopf einzeln aus einem 500 µm dicken Pyrexsubstrat und einem 360 µm dickem Siliziumsubstrat hergestellt und während der Messung über eine Schnappverbindung unter das Analysesystem geklemmt (Abb. 5.8). Sowohl der Bioreaktor, als auch der Aufnehmer können mit der in Kapitel 2.6 beschriebenen Trockenätztechnik in Silizium hergestellt werden. Nachdem die beiden Substrate des Systemkopfes anodisch gebondet sind, kann der Bioreaktor immobilisiert werden. Der Aufnehmer wird danach mit einer Polytetrafluorethylenmembran verschlossen. Abbildung 6.14 zeigt das hergestellte Mikroanalysesystem, während in Abbildung 6.15 das Modell eines einsatzbereiten Alkoholschnelltesters, samt Gehäuse und LCD-Display dargestellt ist.

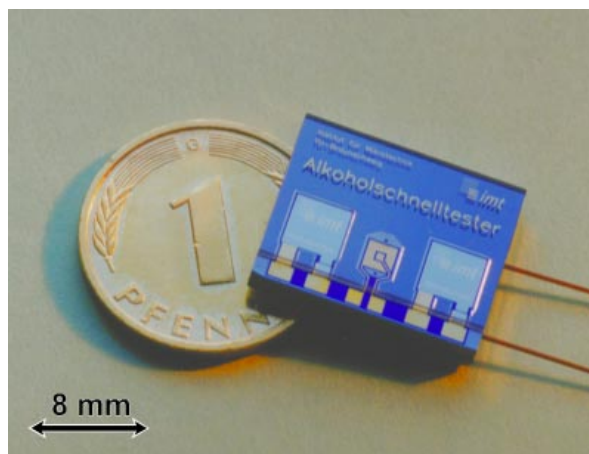


Abb. 6.14 Mikroanalysesystem zur Blutalkoholbestimmung



Abb. 6.15 Modell des Alkoholschnelltesters

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation sind die technologischen Grundlagen für die Herstellung von Mikroanalysesystemen erarbeitet worden. Hierbei wurde besonders auf die Entwicklung und Optimierung von Prozeßparametern im Bereich der Fotolithographie, der Schichtabscheidung, der Naßchemie und der Verbindungstechnik eingegangen. Für einzelne Prozesse sind charakteristische Probleme und typische Fehler aufgeführt, sowie verschiedene Lösungsansätze vorgestellt worden.

Für die Ansteuerung mikrofluidischer Komponenten wie Mikropumpen und Ventile, die zur Steuerung von Flüssigkeiten und Gasen in Mikroanalysesystemen eingesetzt werden, sind unterschiedliche Antriebsmechanismen untersucht worden. Nachdem der Herstellungsprozeß dieser mikrotechnischen Aktoren optimiert wurde, sind die Aktoren charakterisiert und für die Ansteuerung der einzelnen Komponenten bewertet worden.

Zur Steuerung von Fluiden wurden unterschiedliche Ventile und Pumpen hergestellt. Es hat sich dabei gezeigt, daß es nicht die optimale Mikropumpe oder das universell einsetzbare Ventil gibt. Vielmehr muß in jedem Fall analysiert werden, welcher Typ im aktuellen Mikrosystem am effektivsten eingesetzt werden kann. Ist dies jedoch geschehen, so kann man auf einen großen Fundus von hier vorgestellten und mikrotechnisch realisierten Fluidikkomponenten wie Fließkanäle, aktive,- und passive Ventile, Mikropumpen und Durchflußsensoren zurückgreifen.

Zur Demonstration, wie sich aus den einzelnen mikrofluidischen Komponenten ein komplexes Mikroanalysesystem aufbauen läßt, ist ein System zur Bestimmung des Blutalkoholgehalts entwickelt worden. Hieran wurden die Möglichkeiten gezeigt, die sich aus der Kombination der Fachgebiete Chemie, Biologie, Elektronik und Mikrosystemtechnik ergeben. Das mikrotechnisch hergestellte Alkoholmeßsystem setzt als biologische Komponente das Enzym Alkoholoxidase ein, mit dem Alkohole in Anwesenheit von Sauerstoff zu ihren Aldehyden und Wasserstoffperoxid oxidieren. Die Funktionsweise des Meßgerätes beruht darauf, daß der Körper nach Genuß eines alkoholhaltigen Getränkes eine zum Blutalkoholgehalt proportionale Alkoholmenge über die Haut ausscheidet. Dieser Alkohol gelangt in das Mikrosystem und bildet in einer biochemischen Reaktion Wasserstoffperoxid, das bei einer amperometrischen Messung zu Sauerstoff oxidiert. Aus der Größe des fließenden Stroms läßt sich der Alkoholgehalt bestimmen.

Messungen mit dem entwickelten mikrotechnischen Alkoholmeßsystem auf der Hautoberfläche unterschiedlicher Testpersonen zeigten, daß mit diesem Verfahren schon geringe Mengen Alkohol, wie sie durch Genuß von zwei Gläsern Sekt in den Körper gelangen, sicher über Hautausdünstungen detektiert werden können.

Literaturverzeichnis

- [Abe97] P. Abel; *Biosensorisches Mikrosystem mit innovativem Enzym-Membran-Packaging zur Anwendung in Medizin und Lebensmittelprodukten (BIO-MEP)*; Sensor 97, Kongreßband II, pp. 193-197
- [Arq94] P. Arquint, B. H. van der Schoot, N. F. de Rooij; *Combined blood gas sensor for pO_2 , pCO_2 and pH*; Micro Total Analysis Systems (μ TAS'94), University of Twente, Netherlands, Workshop 21-22 Nov. 1994, pp. 191-194
- [Aug95a] J. Auge, P. Hauptmann, J. Hartmann, S. Rösler, R. Lucklum; *Versatile micro-controlled gas sensor array system using the quartz microbalance principle and pattern recognition methods*; Sensors and Actuators B, 26-27 (1995), pp. 181-186
- [Aug95b] J. Auge; *Quarzmikrobalancesensoren für die Gas- und Flüssigkeitsanalytik*; Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1995
- [Bab97] J. H. Babaei, C. Y. Kwok, R. S. Huang; *Integrable active Microvalve with Surface Micromachined curled-up Actuator*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 833-836
- [Bäc97] Y. Bäcklund; *Micromechanics in optical microsystems - with focus on telecom systems*; J. Micromech. Microeng., vol. 7, 1997, pp. 93-98
- [Bal94] Arthur Ballato, John G. Gualtieri; *Advances in high-Q piezoelectric resonator materials and devices*; IEEE Transaction on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 41, 1994, pp. 834-844
- [Bao93] M. Bao, C. Burrer, J. Esteve, J. Bausells, S. Marco; *Etching front control of <110> strips for corner compensation*; Sensors and Actuators A, 37-38 (1993), pp. 727-732
- [Bat90] K. J. Bathe; *Finite-Elemente-Methode*; Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [Beh96] C. Behling, R. Lucklum, P. Hauptmann; *Possibilities and limitations in quantitative determination of polymer shear parameters by TSM resonators*; Sensors and Actuators A, 61 (1997), pp. 260-266

- [Ben97] W. L. Benard, H. Kahn, A. H. Heuer, M. A. Huff; *A Titanium-Nickel Shape-Memory Alloy Actuated Micropump*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 361-364
- [Bet96] T. M. Betzner, J. R. Doty, A. M. A. Hamad, H. Thurman; *Structural design and characteristics of a thermally isolated, sensitivity-enhanced, bulk-micromachined, silicon flow sensor*; J. Micromech. Microeng., vol. 6, 1996 pp. 217-227
- [Bha95] J. K. Bhardwaj, H. Ashraf; *Advanced silicon etching using high density plasmas*; Proc. of SPIE, vol. 2639, 1995, pp. 224-233
- [Bha97] J. K. Bhardwaj, H. Ashraf; *Dry silicon Etching dor MEMS*; Surface Technologie Systems Limited, Symposium on Microstructures and Microfabricated Systems, Montreal, Quebec, Canada, May 4-9, 1997
- [Bil97] U. Bilitewski; persönliche Mitteilung, 1997
- [Blo90] F. R. Blom, D. J. Yntema; *Thin-film ZnO as micromechanical actuator at low frequencies*; Sensors and Actuators A, 21-23 (1990), pp. 226-228
- [Bod96] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, G. Noetzel, U. Weimar, and W. Göpel; *Performance of mass-sensitive devices for gas sensing: thickness shear mode and surface acoustic wave transducers*; Analytical Chemistry, vol. 68, 1996, pp. 2210-2218
- [Bog67] A. F. Bogenschütz; *Ätzpraxis für Halbleiter*, Carl Hanser Verlag, München, 1967
- [Bon51] R. F. Bonnicksen, H. Theorell; *An enzymatic method for the microdetermination of ethanol*; Scan. J. clin. Lab. Invest. 3, 1951, p. 58
- [Bou95] M. Boujtita, N. El Murr; *Biosensors for Ethanol in Foods*; J. of Food, Science 1, 1995, pp. 201-204
- [Bus88] R. Buser, N. de Rooij; *Mikromechanik*; Hard and Soft, Fachbeilage Mikroperipherik, Oktober 1988, pp. 1-2
- [Büc51] T. Bücher, H. Redetzki; *Eine spezifische photometrische Bestimmung von Äthylalkohol auf fermentativem Wege*; Klin. Wochenschr. 29, 1951, p. 615
- [Büt90] S. Büttgenbach, A. Schumacher, H. J. Wagner, M. Weinmann; *Erarbeitung der technologischen Grundlagen mikromechanischer Bauelemente*; Forschungsbericht vom Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Technologie Baden-Württemberg, Az. IV 8044 - F b741.66, Sep. 1990

- [Büt91] S. Büttgenbach; *Mikromechanik*; Teubner Verlag; Stuttgart 1991
- [Büt96] S. Büttgenbach, O. Than; *SUZANA: A 3D CAD Tool for Anisotropically Etched Silicon Microstructures; Proceedings of the European Design & Test Conference (ED&TC 96)*, Paris, France, March 11-14, 1996, pp. 545-549
- [Büt97] S. Büttgenbach, u.a.; *Mikrosystemtechnik, Von den Technologien zur Anwendung*; VDE/VDI-GMM, Frankfurt, 1997
- [Büt98a] S. Büttgenbach, C. Robohm, U. Bilitewski; *Miniaturisierte Enzym-Analysesysteme*; Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, im Druck
- [Büt98b] S. Büttgenbach, C. Robohm; *Microflow devices for miniaturized chemical analysis systems*, Proc. of SPIE, vol. 3539, 1998, im Druck
- [Büte95] S. Bütefisch; *Untersuchungen zum nichtlinearen Biegeverhalten dünner Membranen aus Silizium*; Dipl. am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Cas90] A. E. G. Cass; The Practical Approach Series, D. Rickwood, B. D. Hames; *Biosensors, A Practical Approach*; Oxford University Press, New York, 1990
- [Cla94] F. Claeyssen, N. Lhermet, R. Le Letty; *State of the Art in the Field of Magnetostrictive Actuators*; Conference Proceedings, Actuator 94, Bremen, Germany, 1994, pp. 203-209
- [Dam93] R. Dammel; *Diazonaphthoquinone-based Resists*; SPIE Optical Engineering Press, vol. TT 11, 1993, pp. 97-125
- [Des92] J. L. Deschanvres, P. Rey, G. Delabouglise, M. Labeau, J. C. Joubert, J. C. Peuzin; *Characterisation of piezoelectric properties of zinc oxide thin films deposited on silicon for sensor applications*; Sensors and Actuators A, 33 (1992) pp. 43-45
- [Die97] K. Dierker; *Einsatz von Fließkanälen in der Mikrofluidik*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Din84] DIN50444; *Umrechnung zwischen spezifischem elektrischen Widerstand und Dotierkonzentration*; Deutsches Institut für Normung e. V., April 1984
- [Dor97] O. Dorsch, A. Hein, E. Obermeier; *Effect of the Silicon Content of Aqueous KOH on the Etching Behaviour of Convex Corners in <100> Single Crystalline Silicon*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 683-686
- [Eno97] P. Enoksson; *New structure for corner compensation in anisotropic KOH etching*; J. Micromech. Microeng., vol 7, 1997, pp. 141-144

- [Fan93] Z. Fang; *Flow Injection Separation and Preconcentration*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993
- [Fin94] L. M. Fingerson; *Thermal Anemometry, Current State, and Future Directions*; Review of Scientific Instruments, 65/2, 1994, pp. 285-300
- [Fli94] G. Flik; *Gigant Magnetostrictive thin film transducers for microsystems*; Conference Proceedings, Actuator 94, Bremen Germany, 1994, pp. 232-235
- [Fra95] J. Franz, H. Baumann, H. P. Trah; *A silicon Microvalve with integrated flow Sensor*; Tech. Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'95 / Eurosensors IX), Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995, pp. 313-316
- [Fre95] M. Freygang, H. Haffner, S. Messner, B. Schmidt; *A new concept of a Bimetallically actuated, normally-closed microvalve*; Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'95 / Eurosensors IX), Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995, pp. 73-74
- [Frü90a] J. Frühauf; *Grundsätze und Beispiele für die Gestaltung von Kompensationssecken beim orientierungsabhängigen Ätzen von {100}-Si-Substraten*; TU-Karl-Marx-Stadt, Preprint Nr. 145, 4. Jg., 1990
- [Frü90b] J. Frühauf; *Kompensation der Unterätzung konvexer Maskenecken beim orientierungsabhängigen Ätzen von {100}-Si-Substraten*; TU-Karl-Marx-Stadt, Preprint Nr. 130, 4. Jg. 1990
- [Fuh92] G. Fuhr, R. Hagedorn, T. Müller, W. Benecke, B. Wagner; *Microfabricated Electrohydrodynamic (EHD) Pumps for Liquids of Higher Conductivity*; J. of Microelectromechanical Systems, vol. 1, 1992, pp. 141-145
- [Fuh94] G. Fuhr, T. Schnelle, B. Wagner; *Travelling wave-driven microfabricated electrohydrodynamic pumps for liquids*; J. Micromech. Microeng., vol. 4, 1994, pp. 217-226
- [GBF96] Praktikumsskript; *Ver. 1: Amerometrische Bestimmung von Alkohol*; TU-Braunschweig / GBF Braunschweig-Stöckheim, 1996
- [Ger96] T. Gerlach; *Ein neues Mikropumpen-Prinzip mit dynamisch passiven Ventilen*; Dissertation, TU-Ilmenau, Shaker Verlag, Aachen, 1996
- [Ger97] T. Gerlach; *Aspects of Stationary and Dynamic Micro Diffusor Flow*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 1035-1038

- [Gib92] T. Gibson, J. Hulbert, S. Parker; *Extended shelf life of enzyme-based biosensors using a novel stabilisationsystem*; Biosensors & Bioelectronics, 7, 1992, pp. 701-708
- [Goo94] M. J. Goodfried, K. M. Shoop, T. Hansen; *Applications of Magnetostrictive Terfenol-D; Conference Proceedings*, Actuator 94, Bremen, Germany, 1994, pp. 214-217
- [Gor86] L. Gorton; *Chemically Modified Electrodes for the Electrocatalytic Oxidation of Nicotinamide Coenzymes*; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1986, pp. 1245-1258
- [Gös98] U. Gösele and Q.-Y. Tong; *Science and Technology of Semiconductor Wafer Bonding*; Max-Planck-Institute of Microstructure Physics, D-06120 Halle, Germany, 1998, im Druck
- [Gra94] V.E. Granstaff, S.J. Martin; *Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers*; J.Appl.Phys., 75, 1994, pp. 1319-1329
- [Gras97] F. Grasemann; *Toxikologische Grundlagen, Ergebnisse einer Literaturrecherche*; Interner Forschungsbericht zum BMBF-Projekt Alcopen, 1997
- [Grü53] O. Grüner; *Ein photometrisches Verfahren zur Blutalkoholbestimmung*; Arch. Toxikol., 14, 1953, pp. 362-365
- [Grü67] O. Grüner; *Der Gerichtmedizinische Alkoholnachweis*; Carl Heymanns Verlag, Köln, 1967
- [Grü75] O. Grüner, N. Bilzer; *Zur Brauchbarkeit eines automatisierten Meßplatzes (Substratmeßplatz) bei der routinemäßigen Alkoholbestimmung nach Widmark-Grüner*; Blutalkohol, 12, 1975, pp. 319-322
- [Gue94] G. R. de Guel, D. L. Kendall, R. Galeazzi; *Anisotropic etching of silicon at different KOH/H₂O concentrations*; The Electrochemical Society Extended Abstracts, 518, 1984, p. 758
- [Gün98] G. Günzel; *Konstruktion einer mechanischen Prüfeinrichtung zur Untersuchung mikrotechnischer Aktoren und Sensoren*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Hae92] S. Haemmerli, A. Manz, H. M. Widmer; *Biosensoren und miniaturisierte Analysesysteme*; Fachbeilage Mikroperipherik; me Bd. 6, Heft 3, 1992

- [Haf92] H. Haffner; *Untersuchung zu Toleranzen und Fehlern in Lithographie- und Ätzprozessen*; Dipl. am Institut für Feinwerk und Mikrotechnik i. G der TU Chemnitz, 1992
- [Han97] U. Hansen; *Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Bestimmung der Ätzraten von Silizium in wäßrigen Kaliumhydroxid-(KOH)-Lösungen*; Studienarbeit am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Har81] W. Harth; *Halbleitertechnologie*; Teubner, Stuttgart, 1981
- [Hed93] C. Hedlund, U. Lindberg, U. Bucht, J. Söderkvist; *Anisotropic etching of z-cut quartz*; J. Micromech. Microeng., vol. 3, 1993, pp. 65-73
- [Hen97] A. K. Henning; *A thermopneumatically actuated microvalve for expansion and proportional control*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 825-828
- [Her89] E. Hering, R. Martin, M. Stoher; *Physik für Ingenieure*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989
- [Heu91] A. Heuberger; *Mikromechanik: Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie*; Springer Verlag, Berlin, 1991
- [Hin95] H. Hinkers, C. Dumschat, R. Steinkuhl, C. Sundermeier, K. Cammann, M. Knoll; *Microdialysis System for continuous Glucose monitoring*; Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'95 / Eurosensors IX), Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995, pp. 470-473
- [Hom92] R. Homma, Y. Takada, I. Karube, K. Kimura, H. Muramatsu; *Application of a novel apparatus, the quartz chemical analyzer, to the determination of endotoxin in blood*; Analytical Biochemistry, vol. 204, 1992, pp. 398-404
- [Hor95] G. Horner; *Intelligentes Sensorsystem zur Geruchsstofferkennung*, Sensor 95, Nürnberg, Germany, 1995, pp. 361-366
- [Hör95] O. Hörger; *Entwurf und Beurteilung von Kompensationsstrukturen bei der Herstellung von mikromechanischen Sensoren*; Dipl. am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1995
- [Hun85] J.R. Hunt, R.C. Smythe; *Chemically milled VHF and UHF AT-cut resonators*; IEEE International Frequency Control Symposium, 1985, pp. 292-300
- [Jan91] H. Janocha, D. J. Jendritza; *Piezoaktoren - Möglichkeiten und Grenzen einer innovativen Stellgliedertechnologie*; VDI-Berichte Nr. 960, Gerätetechnik und Mikrosystemtechnik, Band 1, pp. 121-148

- [Jan92] H. Janocha; *Aktoren, Grundlagen und Anwendungen*; Springer-Verlag, Berlin, 1992
- [Jer94] H. Jerman, *Electrically-activated, normally-closed diaphragm valves*; J. Micromech. Microeng., vol. 4, 1994, pp. 210-216
- [Jos92] J. Joswig; *Active micromechanic valve*; J. Micromech. Microeng., vol. 2, 1992, pp. 262-265
- [Ju92] C. Ju, P. J. Hesketh; *Measurements of the anisotropic etching of single-crystal silicon sphere in aqueous cesium hydroxide*; Sensors and Actuators A, 33 (1992), p. 191
- [Kam85] G. Kaminsky; *Micromachining of silicon mechanical structures*; J. Vac. Sci. Technol. B 3, 1985, pp.1015-1024
- [Kan85] K. Keiji Kanazawa, Joseph G. Gordon; *Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid*; Analytical Chemistry, vol. 57, 1985, pp. 1770-1771
- [Kar94] I. Karube, M. Gotoh; *Ethanol Biosensor using Immobilized Coenzyme*; Anal. Lett., 27, 1994, pp. 273-284
- [Kie94] R. Kiehnscherf, N. T. Nguyen, M. Schulze; *Elektrokalischer Durchflußmengensensor für Gase und Öle*; F&M, 102, 1994, pp. 402-406
- [Kis85] W. Kissinger; *Orientierungsabhängiges Ätzen von {100}-n-Si*; Institut für Halbleiterphysik der AdW d. DDR, Laborbericht, 1985
- [Kle90] B. Klein; *FEM Grundlagen und Anwendungen*; Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1990
- [Klu95] A. Klumpp, K. Kühl, U. Schaber, H. U. Käufl, W. Lang; *Anisotropic etching for optical gratings*; Sensors and Actuators A 51 (1995) p. 77-80
- [Koc97] M. Koch, N. Harris, A. Evans; *A novel micromachined pump based on thick-film piezoelectric actuation*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 353-356
- [Koc98] M. Koch, A. Evans, A. Brunnschweiler; *The dynamic micropump driven with a screen printed PZT actuator*; J. Micromech. Microeng., vol 8, 1998, pp. 119-122
- [Koh97] M. Kohl, K. D. Skrobanek; *Linear Microactuators based on the Shape Memory Effect*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 785-788

- [Kro98] I. Krone; *Entwicklung von Greifbacken mit integrierter Kraftmessung für Mikrosysteme*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig 1998
- [Kün89] W. Künnecke; *Automatisierte Alkoholbestimmung mit Hilfe von Biosensoren und Fließinjektions-Analyse*; Dissertation, TU-Braunschweig, 1995
- [Kün95] W. Künnecke; *Entwicklung eines transdermalen Alkohol-Meßsystems*; Interner Forschungsbericht zum BMBF-Projekt Alcopen; Braunschweig, 1995
- [Kün96] W. Künnecke; *Nachweismethoden für Ethanol*; persönliche Mitteilung, Braunschweig, 1996
- [Küt98] W. Küter; *Entwicklung eines aktiven Mikroventils*; Studienarbeit am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Kur94] G. Kurz, W. Mathis; *Oszillatoren; Schaltungstechnik, Analyse, Eigenschaften*; Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1994
- [Lam98] G. Lammel; *Mikrosystemtechnik, Dienstbare Zwerge*; Focus 19/1998, pp. 156-160
- [Lee97] M. Leester; *Entwurf eines Multi-Aktor-Systems auf der Basis von Formgedächtnis-Legierungen*; Dipl. am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Leo90] H. Leonhard; *Histologie, Zytologie und Mikroanatomie des Menschen*; Taschenbuch des gesamten Anatomie, Band 3, 8. Auflage, Thieme, 1990, p. 342
- [Ley89] W. Leyffer, J. Frühauf; *Unterätzraten orientierungsabhängiger Ätzer für {100}-Silicium*; TU-Karl-Marx-Stadt; Sektion Physik/E8, Laborberichte 17 u. 18, 1989
- [Luc96a] R. Lucklum, S. Rösler, J. Hartmann, P. Hauptmann; *On-line detection of organic pollutants in water by thickness shear mode resonators*; Sensors and Actuators B, 35 (1996), pp. 103-111
- [Lud98] A. Ludwig, W. Pfleging, E. Quandt; *Fabrication of Magnetostrictive Membran-Type Micropump by means of Magnetron Sputtering and Laser assisted Silicon Micromachining*; Conference Proceedings, Actuator 98, Bremen, Germany, 1998, pp. 376-379
- [Lüd92] H. Lüdi, M.B. garn, S. D. Haemmerli, A. Manz, H. M. Widmer; *Flow injection analysis and in-line biosensors for bioprocess controll: a comparison*; J. of Biotechnology, 25, 1992, pp.75-80

- [Mac64] G. Machata; *Über die gaschromatische Blutalkoholbestimmung, Analyse der Dampfphase*; Microchim. Acta, 1964, pp. 262-271
- [Man94] A. Manz, C. Effenhauer, N. Burggraf, D. Harrison, K. Seiler, K. Fluri; *Electro-osmotic pumping and electrophoretic separations for miniaturized chemical analysis systems*; J. Micromech. Microeng., vol. 4, 1994, pp. 257-265
- [Mar98] J. Martin; *Formgedächtnis-Mikroventile*; Forschungszentrum Karlsruhe, Institutsschrift, 1998;
- [Mas58] W. P. Mason; *Physical acoustics and the properties of solids*; New York, N.Y.: D. Van Nostrand Co. Inc., 1958, Chapter 10.2
- [Mat97] T. Matsumoto, M. Furusawa, H. Fujiwara, Y. Matsumoto; *A micro-planar amperometric glucose sensor unsusceptible to interference species*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 903-906
- [May90] G. K. Mayer, H. L. Offereins, H. Sandmaier, K. Kühl; *Fabrication of Non-Underetched Convex Corners in Anisotropic Etching of (100)-Silicon in Aqueous KOH with Respect to Novel Micromechanic Elements*; J. Electrochem. Soc. 137 (1990) pp. 3947-3951
- [Mec97] A. Meckes, J. Behrens, W. Benecke; *Electromagnetically Driven Microvalve Fabricated in Silicon*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 821-824
- [Mei98] U. Meier; *Abscheidung und Charakterisierung von Sputterschichten*; Studienarbeit am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Men93] W. Menz; P. Bley; *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*; VCH-Verlag; Weinheim, 1993
- [Mit94] K. Mitsubayashi, K. Yokoyama, T. Toshifumi, I. Karube; *Gas-Phase Biosensor for Ethanol*; Anal. Chem., 66, 1994, pp. 3297-3302
- [Mit97b] J. Mitrovics, H. Ulmer, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel; *Design of a hybrid modular sensor system for gas and odor analysis*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 1355-1358
- [Moh95] J. Mohns, W. Künnecke; *Flow analysis with membrane separation and time based sampling for ethanol determination in beer and wine*; Analytica Chimica Acta, 305, 1995, pp. 241-247

- [Mül94] G. Müller, I. Rehfeld, W. Katheder; *FEM für Praktiker*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [Mül98] S. Müller; *Integration mikrofluidischer Komponenten zu einem Mikrosystem*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Mün93] W. von Münch; *Einführung in die Halbleitertechnologie*; B.G. Teubner, Stuttgart, 1993
- [Nat97] C. Di Natale, A. Macagnano, R. Paolesse, E. Tarizzo, A. D'Amico, F. Davide, T. Boschi, M. Faccio, G. Ferri, F. Sinesio, F.M. Bucarelli, E. Moneta, G.B. Quaglia; *A comparison between an electronic nose and human olfaction in a selected case study*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 1335-1338
- [Ngu96] N. Nguyen, R. Kiehnscherf, W. Dötzel; *Kostengünstige Durchflußmessung mit Mikrosensor*, F&M, 104, 1996, pp. 250-254
- [Ngu97] N. Nguyen; *Entwurf und Charakterisierung eines mikromechanischen elektrokatalytischen Durchflußsensors*; Dissertation, TU-Chemnitz; Shaker Verlag, Aachen, 1997
- [Och88] P. Ochs; *Silizium für die Mikromechanik*; Fachbeilage Mikroperipherik, Hard and Soft, Oktober 1988, pp. 3-4
- [Oeh98] A. Oehlmann; *Entwicklung einer elektrohydrodynamisch betriebenen Pumpe*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Ols95] A. Olsson, G. Stemme, E. Stemme; *A valve-less planar fluid pump with two pumpchambers*; Sensors and Actuators A, 46-47 (1995) pp. 549-556
- [Pet82] K. E. Petersen; *Silicon as a Mechanical Material*; Proceedings of the IEEE, vol. 70, May 1982, pp. 420-457
- [Pue90] B. Puers, W. Sansen; *Compensation Structures for Convex Corner Micromachining in Silicon*; Sensors and Actuators A, 21-23 (1990) pp. 1036-1041
- [Ols95] A. Olsson, P. Enoksson, G. Stemme, E. Stemme; *A valve-less planar pump in silicon*; Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'95 / Eurosensors IX), Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995, pp. 291-294
- [Ols97a] A. Olsson, G. Stemme, E. Stemme; *Simulation studies of diffusor and nozzle elements for valve-less micropumps*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 1039-1042

- [Ols97b] A. Olsson, P. Enoksson, G. Stemme, E. Stemme; *Micromachined Flat-Walled Valveless Diffuser Pumps*; J. of Microelectromechanical Systems, vol. 6, 1997, pp. 161-166
- [Qua94a] E. Quandt, B. Gerlach, T. Gerst, K. Seemann; *Magnetostrictive Thin Film Actuators*; Conference Proceedings, Actuator 94, Bremen, Germany, 1994, pp. 229-231
- [Qua94b] E. Quandt, B. Gerlach, K. Seemann; *Preparation and Application of Magnetostrictive Thin Films*; J. Appl. Phys. 76, 1994, pp. 7000-7002
- [Qua95] E. Quandt, K. Seemann; *Fabrication and Simulation of Magnetostrictive Thin Film Actuators*; Sensors and Actuators A, 50 (1995), pp. 105-109
- [Qua96] E. Quandt, K. Seemann; *Magnetostrictive Thin Film Transducers for Applications in Microsystem Technology*; Conference Proceedings, Actuator 96, Bremen, Germany, 1996, pp. 279-282
- [Qua97] E. Quandt, A. Ludwig, K. Seemann; *Gigant Magnetostrictive Multilayers for Thin Film Actuators*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, pp. 1089-1092
- [Rau91] M. Rauch, M. Schulze; *Mikromechanische Sensoren (mit und ohne bewegte Komponenten)*; Sensor 91, Nürnberg, Germany, 1991, Kongreßband II, pp. 141-154
- [Reh97] J. Rehder; *Konstruktion eines passiven Ventils*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Ric91] A. Richter; *Mikroaktoren und Sensoren nach dem Elektrohydrodynamischen (EHD) Prinzip*; Sensor 91, Nürnberg, Germany, 1991, Kongreßband II, pp. 125-140
- [Ric98] M. Richter, R. Linnemann, P. Woias; *Robust design of gas and liquid micro-pumps*; Sensors and Actuators A, 68 (1998), pp. 480-486
- [Rin97] K. Rintelmann; *Mikrosysteme zur Dosierung und Messung von volatilen Anästhetika und Atemgasen in Narkosegeräten*; Sensor 97, Nürnberg, Germany, 1997, Kongreßband II, p. 181-186
- [Ro95] C. Robohm; *Konstruktion eines mikrotechnischen Alkoholsensorsystems*; Dipl. am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1995
- [Ro97] C. Robohm, S. Büttgenbach, W. Künnecke; *Pen-sized Alcohol Meter: AL-COPEN*; mst news, 19, 1997, p. 17

- [Ros88] J.F. Rosenbaum; *Bulk Acoustic Wave Theory and Devices*; Artech House, Boston, 1988
- [Rös97] S. H. Rösler; *Quarzresonator-Sensoren zum Nachweis chemischer Substanzen in Wasser*; Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1997
- [Roß94] R. Roßberg; *Mikrodosierung für portable Flüssigkeitsabgabesysteme*; Dissertation, TU-Braunschweig, Shaker Verlag, Aachen, 1994
- [Rug91] I. Ruge, H. Mader; *Halbleiter-Technologie*; Springer Verlag, Berlin, 1991
- [Run94] W. R. Runyan, K. E. Bean; *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology*; Addison-Wesley Publishing Company, Bonn, 1994
- [Sal89] G. J. De Salvo, R. W. Gorman; *Engineering Analysis System, User's Manual*; Houston, Pennsylvania, 1989
- [San91] H. Sandmaier, H. L. Offereins, K. Kühl, W. Lang; *Corner compensation techniques in anisotropic etching of (100)-silicon using aqueous KOH*; Proc. 6th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators, San Francisco, 1991, pp. 456-459
- [San94] H. Sandmaier, S. Drost, A. Richter, R. Zengerle, P. Woias; *Mikrofluidsysteme*; Innovationen in der Mikrosystemtechnik, Bd. 11 (BMBF), März 1994
- [Sat89] K. Sato, A. Koide, S. Tanaka; *Measurement of anisotropic etching rate of single crystal silicon to the complete orientation*; JIEE Technical Meeting Micromachining and Micromechatronics; Tokyo 1989; IIC-89-30, pp. 9-17
- [Sau59] G. Sauerbrey; *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*; Zeitschrift für Physik, Bd. 155 (1959), pp. 206-222
- [Sch90] R.D. Schmid; *Flow Injection Analysis (FIA) Based on Enzymes or Antibodies*; GBF Monographs, vol 14, VCH, Weinheim, 1990, pp. 305-314
- [Sche95] C. Scheibe, E. Obermeier; *Compensating corner undercutting in anisotropic etching of (100) silicon for chip separation*; J. Micromech. Microeng., vol. 5, 1995, pp. 109-111
- [Schel97] F. W. Scheller, und andere; *Biosensors and Their Applications*; Tech. Digest, Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97), Chicago, USA, June 16-19, 1997, pp. 899-901
- [Schu91] G. Schumicki, P. Seegebrecht; *Prozeßtechnologie, Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*; Springer Verlag, Berlin, 1991

- [Schü83] H. Schütz; *Alkohol im Blut, Nachweis und Bestimmung, Umwandlung, Berechnung*; Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- [Sei86] H. Seidel; *Der Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen*; Dissertation, Freie Universität Berlin, 1986
- [Sei97] V. Seidemann; *Entwicklung eines elektrostatischen Aktors*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Seib97] U. Seibold; *Entwicklung eines Ätzprozesses in einer Trockenätzanlage für Siliziumbruchstücke*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1997
- [Sew98] S. Sewa, K. Onishi, K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro; *Polymer Actuator Driven by Ion Current at Low Voltage, Applied to Catheter System*; Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'98), Heidelberg, Germany, 1998, pp. 148-153
- [Ste93] E. Stemme; *A valveless diffuser/nozzle-based fluid pump*; Sensors and Actuators A, 39 (1993) pp. 159-167
- [Str90] E. Straub; *Charakterisierung und Optimierung der Fotolithographieprozesse und der naßchemischen Ätztechnologie zur Herstellung mikromechanischer Strukturen aus einkristallinem Quarz*; Studienarbeit am Institut für Zeitmeßtechnik, Fein- und Mikrotechnik, Universität Stuttgart, 1990
- [Stra97] J. Straub; *VDI-Wärmeatlas*; Springer-Verlag, Berlin, 8. Auflage, 1997, p. Db1
- [Tha94] O. Than, S. Büttgenbach; *Simulation of anisotropic chemical etching of crystalline silicon using a cellular automata model*; Sensors and Actuators A, 45 (1994) pp. 85-89
- [Tha95a] O. Than, S. Büttgenbach; *Simulation des anisotropen und selektiven Ätzens von Silizium mit dem Prinzip der zellulären Automaten*; Sensor 95, Nürnberg, Germany, 1995, pp. 291-296
- [Tha95b] O. Than; *Dreidimensionale Simulation des naßchemischen Ätzens von Silizium*; Dissertation, TU-Braunschweig, 1995
- [Tur87] A. B. F. Turner, I. Karube und G. S. Wilson; *Biosensors Fundamentals and Application*; Oxford University Press, Oxford, 1987
- [Ull98] A. Ullmann; *The piezoelectric valve-less pump - performance enhancement analysis*; Sensors and Actuators A, 69 (1998) pp. 97-105

- [Use98] T. Use; *Entwicklung eines mikrotechnischen Durchflußsensors*; Konstr. Entwurf am Institut für Mikrotechnik, TU-Braunschweig, 1998
- [Van96] M. Vangbo, Y. Bäcklund; *Precise mask alignment to the crystallographic orientation of silicon wafers using wet anisotropic etching*; J. Micromech. Microeng., vol. 6, 1996, pp. 279-284
- [Wag95] H. J. Wagner; *Entwicklung von Technologien zur Herstellung von piezoelektrisch angeregten, mikromechanischen Resonatorstrukturen in Silizium und Quarz*; Dissertation, TU-Braunschweig, 1995
- [Wid22] E. M. P. Widmark; *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut*; Biochem., 131, 1922, p. 473
- [Wu89] Xian-Ping Wu; *Compensating corner undercutting in anisotropic etching of (100) Silicon*; Sensors and Actuators A, 8 (1989) pp. 207-215
- [Wür87] G. Würtemberger; Tabellenbuch Metall; Europa-Lehrmittel, 36. Auflage, Wuppertal, 1987
- [Zde94] M. J. Zedeblick; *Thermopneumatically actuated Microvalves and integrated electro-fluidic circuits*; Conference Proceedings, Actuator 94, Bremen, Germany, 1994, pp. 56-60
- [Zen93] R. Zengerle, A. Richter; *Mikropumpen als Komponenten für Mikrosysteme*; Physik in unserer Zeit, 24, 1993
- [Zen96] R. Zengerle; *Stand der Technik bei mikrofluidischen Aktoren*; F&M 104, 1996, pp. 241-248
- [Zha96] Q. Zhang, L. Liu, Z. Li; *A new approach to convex corner compensation for anisotropic etching of (100) Si in KOH*; Sensors and Actuators A, 56 (1996) pp. 251-254
- [Zier87] J. Zierrep; *Grundzüge der Strömungslehre*; Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1987
- [Zie95] D. Zielke, J. Frühauf; *Determination of rates for orientation-dependent etching*; Sensors and Actuators A, 48 (1995), pp. 151-156